SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN DER CYCLOOCTENINE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Hermann Petersen

aus Prisser

1980

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN DER CYCLOOCTENINE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Hermann Petersen

aus Prisser

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Mai 1980

Dekan:	Prof. Dr. Michael Hanack
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Herbert Meier
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Michael Hanack

Herrn Professor Dr. Herbert Meier danke ich recht herzlich für die Förderung dieser Arbeit, die zahlreichen Diskussionen, sowie für die vielen Anregungen und Ratschläge.

Der Stiftung Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548921_0049

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht unter:

1. H. Meier und H. Petersen, Synthesis, 1978, 596
   Synthese von 5-substituierten Cyclooctynen
   (Kap. 2.1)

2. H. Petersen und H. Meier, Chem.Ber. 111, 3423 (1978)
   Bildung von neuartigen 1,2,3-Selenadiazolin-Systemen
   (Kap. 2.3)

3. H. Petersen, H. Kolshorn und H. Meier, Angew.Chem. 90, 483 (1978) : Cyclooctenine
   (Kap. 3.1.2; 7.1; 7.3)

4. H. Petersen und H. Meier, Chem.Ber. 135, (1980)
   Synthese von Cyclooctenininen
   (Kap. 3)

5. H. Meier, H. Petersen und H. Kolshorn, Chem.Ber. 135, (1980)
   Die Ringspannung von Cycloalkinen und ihre spektroskopischen Auswirkungen
   (Kap. 7)

6. H. Meier, T. Echter und H. Petersen, Angew.Chem. 90, 997 (1978)

7. H. Petersen und H. Meier, Nouveau J.Chim. 4, (1980)
   Komplexierung von Cycloalkinen mit Dicobaltoctacarbonyl
   (Kap. 4)

8. K.-P. Zeller und H. Petersen, Synthesis, 1975, 532
Photochemische Herstellung von Dibenzofuranen und Dibenzothiophenen

9. U. Timm, U. Plücken, H. Petersen und H. Meier, Tetrahedron 16, 1303 (1979)
1,3-Dithiolium- und 1,3-Diselenolium-Salze - Aromatische Strukturen oder durch Heteroatome stabilisierte Carbeniumionen?

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2.	SYNTHESE 5-SUBSTITUIERTER CYCLOOCTINE	
2.1	Synthese von 5-Chlorcyclooctin 15c	10
2.1.1	Reaktion von 6-Chlor-4,5,6,7,8,9-hexahydro-cycloocta(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 14c mit Tetracyclon	11
2.2	Synthese von 5-Acetoxycyclooctin 15d	12
2.2.1	Reaktion von 6-Acetoxy-4,5,6,7,8,9-hexahydro-cycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 14d mit Tetracyclon	12
2.3	Veresterungsversuche von 6-Hydroxy-4,5,6,7, 8,9-hexahydrocycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selena-diazol 14b mit Säurechloriden unter basischen Bedingungen. Bildung neuartiger 1,2,3-Selena-diazolin-Systeme.	13
3.	ISOLIERUNG DER DREI ISOMEREN CYCLOOCTENINE	
3.1	Synthese von Cycloocten-3-in 11	
3.1.1	Erfolglose Syntheseversuche zur Darstellung von Cycloocten-3-in 11	23
3.1.2	Erfolgreiche Synthesen von Cycloocten-3-in 11	25
3.2	Synthese von Cycloocten-4-in 12	27
3.2.1	Erfolglose Syntheseversuche zur Darstellung von Cycloocten-4-in 12	27
3.2.2	Erfolgreiche Synthese von Cycloocten-4-in 12	31
3.3	Strukturaufklärung von 47	32

3.4 Synthese von Cycloocten-5-in 13 37

3.4.1 Erfolglose Syntheseversuche zur Darstellung von Cycloocten-5-in 13 37

3.4.2 Erfolgreiche Synthese von Cycloocten-5-in 13 38

3.5 Strukturaufklärung von 56 40

4. REAKTIONEN DER CYCLOOCTENINE

4.1 Diels-Alder Abfangreaktionen 41

4.2 Butyllithium-Addition 41

4.2.1 Aufklärung des Butyllithium-Additions-Mechanismuses 44

4.3 Cobalthexacarbonyl-Komplexe 47

4.3.1 IR-Untersuchung und Bindungsvorstellungen 49

4.3.2 ^{13}C-NMR-Untersuchung 53

4.3.3 Massenspektroskopische Untersuchung 54

4.3.4 Oxidativer Abbau von Cobalthexacarbonyl-komplexen 55

5. SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER CYCLOOCTENINE

5.1 IR-Spektren 57

5.2 ^{1}H-NMR-Spektren 59

5.2.1 ^{1}H-NMR-Spektrum von Cycloocten-3-in 11 60

5.2.2 ^{1}H-NMR-Spektrum von Cycloocten-4-in 12 64

5.2.3 ^{1}H-NMR-Spektrum von Cycloocten-5-in 13 67

5.3 ^{13}C-NMR-Spektren 69

5.4 Massenspektren 73

6.	QUANTENMECHANISCHE BERECHNUNG (MINDO/2) DER ENERGIEÄRMSTEN KONFORMATIONEN VON CYCLOOCTIN UND DEN CYCLOOCTENINEN	75
7.	RINGSPANNUNG - SPEKTROSKOPISCHE AUSWIRKUNG	83
7.1	Berechnung der Ringspannung mit MINDO/2	85
7.2	Ringspannung - Auswirkung auf die IR-Spektren	88
7.3	Ringspannung - Auswirkung auf die ^{13}C-NMR-Spektren	92
7.4	Ringspannung - Auswirkung auf die Photoelektronenspektren	98
8.	ZUSAMMENFASSUNG	100
9.	EXPERIMENTELLER TEIL	105
9.1	Allgemeines	105
9.2	Synthese 5-substituierter Cyclooctine und ihre Reaktionen mit Tetracyclon	106
9.2.1	Synthese von 5-Chlorcyclooctin 15c	106
9.2.2	Synthese von 5-Acetoxycyclooctin 15d	109
9.2.3	Reaktion von 14c mit Tetracyclon	111
9.2.4	Reaktion von 14d mit Tetracyclon	112
9.3	Umsetzung von(14b) mit Säurechloriden unter basischen Bedingungen	113
9.3.1	2-Acetyl-7,9a-epoxy-2,4,5,6,7,8,9,9a-octahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol 20a	113
9.3.2	2-Benzoyl-7,9a-epoxy-2,4,5,6,7,8,9,9a-octahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol 20b	114
9.3.3	2-(4-Methylphenylsulfonyl)-7,9a-epoxy-2,4,5,6,7,8,9,9a-octahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol 20c	115

9.3.4 Hydrolyse von 20b mit verdünnter Schwefelsäure 116

9.4 Synthese von Cycloocten-3-in(11)

9.4.1 Erfolglose Versuche Cycloocten-3-in darzustellen 116

9.4.2 Erfolgreiche Synthesen von Cycloocten-3-in 11 119

9.5 Synthese von Cycloocten-4-in(12)

9.5.1 Erfolglose Versuche Cycloocten-4-in darzustellen 127

9.5.2 Erfolgreiche Synthese von Cycloocten-4-in 12 131

9.5.3 Umsetzung von 47 mit tert.-Butylhypochlorit 137

9.6 Synthese von Cycloocten-5-in(13)

9.6.1 Erfolglose Versuche Cycloocten-5-in 13 darzustellen 139

9.6.2 Erfolgreiche Synthese von Cycloocten-5-in 13 139

9.7 Reaktionen der Cyclooctenine(11-13)

9.7.1 Diels-Alder-Abfangreaktionen 142

9.7.2 Butyllithium-Addition an Cycloocten-3-in 11 145

9.7.3 Cobalthexacarbonylkomplexe 151

9.8 Darstellung von cis-Cyclododecen-3-in(74) 156

10. LITERATUR 161

11. FORMELSCHEMA DER NEUSYNTHETISIERTEN VERBINDUNGEN 168

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die vier C-Atome (C-C≡C-C) eines disubstituierten Acetylens sind normalerweise linear angeordnet. Wird dieses Segment jedoch in einen carbocyclischen Ring mit neun oder weniger Kohlenstoffatomen eingebaut, so ist eine lineare Ausrichtung aus geometrischen Gründen nicht mehr möglich. Infolge Verzerrung tritt Ringspannung auf, die diesen Verbindungen ihre interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften verleiht.

Das kleinste bei Raumtemperatur stabile, gespannte Alkin ist Cyclooctin, dessen Synthese erstmals 1953 von Blomquist [1] beschrieben wurde.

In der Folgezeit bemühten sich verschiedene Arbeitskreise, nach neuen,noch gespannteren Cycloalkinen zu suchen bzw. hochgespannte Acetylene durch geeignete Substituenten kinetisch zu stabilisieren und eine Grenze zu finden, bei der solche Systeme - wenn auch nur mehr bei tiefer Temperatur - isoliert werden können.

Der Zugang zu den gespannten Cycloalkinen wird durch das hochreaktive Verhalten ganz erheblich erschwert. Daher konnten sich im Laufe der Zeit nur wenige Herstellungsmethoden durchsetzen, die es ermöglichen diese Verbindungen schonend, in relativ hohen Ausbeuten und rein zu erzeugen.

Die Oxidation von Bishydrazonen (s. Abb.1) bewährte

sich schon bei den ersten Versuchen, Cyclononin und Cyclodecin herzustellen. In verbesserter Form wird diese Methode auch heute noch gern verwendet, weil sie Vorteile bietet, wie leichter Zugang der Ausgangsprodukte, Oxidation bei tiefer Temperatur möglich, Reaktionsprodukt allenfrei und gute Ausbeuten.
Das durch Umsetzung des Cycloalkandions-1,2 1 mit Hydrazinhydrat entstehende Cycloalkandion-bishydrazon 2 wurde früher in Gegenwart von HgO bei erhöhter Temperatur (80-120°C) oxidiert. Die moderne Variante verwendet $Pb(OAc)_4$ und ermöglicht so die Arbeit bei tiefer Temperatur, was bei thermisch labilen Produkten äußerst wichtig ist (s. Abb. 1).

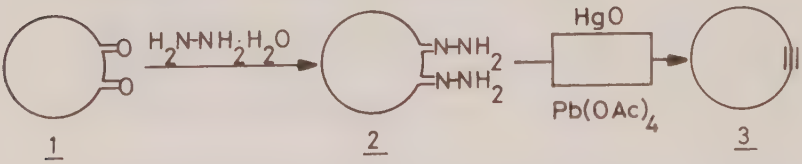
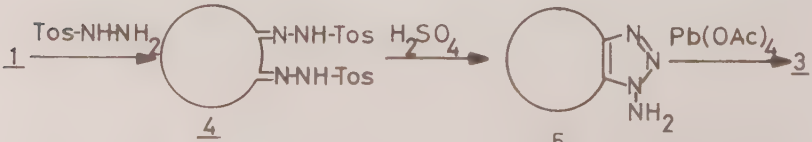


Abb. 1

Überführt man Bistosylhydrazone 4 in 1-Aminotriazolderivate 5 und oxidiert diese bei tiefer Temperatur, so können selbst so instabile Acetylene wie Cycloheptin und Cyclohexin in Lösung nachgewiesen werden[2]. Die Oxidation verläuft im allgemeinen mit sehr hoher Ausbeute (s. Abb. 2).



Die basische Dehyrohalogenierung von Monohalogencycloalkenen 6 und vicinalen Dihalogencycloalkanen 7 spielt bei Acetylensynthesen eine große Rolle. Leider entstehen in basischem Milieu oft Allene [3] (von der Ringgröße abhängig) bzw. Additionsprodukte, so daß sich Cycloalkine öfters nur in geringen Ausbeuten bilden und eine Reinigung des Produktgemisches in vielen Fällen aufwendig ist (s. Abb. 3).

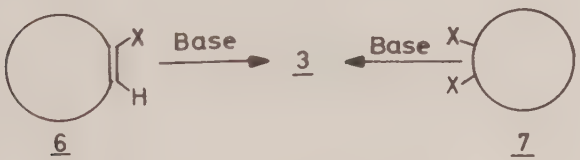


Abb. 3

Die thermische und basische Fragmentierung von 1,2,3-Selenadiazolen 10 , die sich leicht aus Semicarbazonen 9 von Ketonen 8 und Seleniger Säure bilden, ist eine präparativ äußerst wertvolle Methode zur Gewinnung von Cycloalkinen (s. Abb. 4).

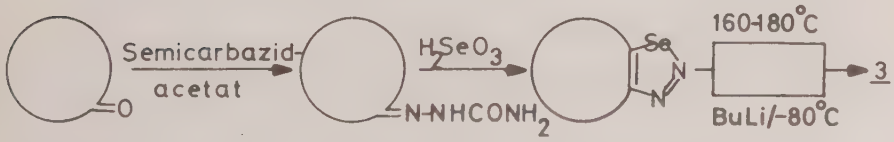


Abb. 4

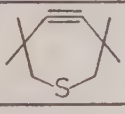
Die leichte Zugänglichkeit der Ausgangsprodukte, besonders schonende Reaktionsbedingungen (Bu-Li-Spaltung) und gute Ausbeuten zeichnen diesen Weg in erster Linie aus.

In Tabelle 1 sind die nach den o.g. Verfahren hergestellten monocyclischen Alkine aufgeführt.

Tab.1

Cycloalkin	Methode□	Ausbeute	Bemerkungen	Lit.
	A C D	fehlt 64% 90%		5 4 6
	A	11%		7
	A	34%		8
	A A A D	fehlt 36% 67% 85-90%		9 10 11 96
	A	80%		12
	A	37-60%		12
	A	18%		7

□ siehe Tabelle 2

Cycloalkin	Methode[□]	Ausbeute	Bemerkungen	Lit.
	A	fehlt		9
	A	35%		13
	A	36%		14
	A	8,5%	etwas unrein	15
	A	9,3%		1
	B	77%		17
	C	17%		17
	C	80-84%		18
	D	49%		19
	D	70-85%		20,16
	A	28%		24
	C	72%	nur Abfangprodukt erhalten	22
	C	fehlt	Halbwertszeit bei RT 12Min.	23
	A	26%	nur Abfangprodukt erhalten	15
	D	29%		21
	B	fehlt	in Lgg. bei -76°C einige Stunden best.	2
	A	25%	Dimerisiert innerhalb 1h	25
	A	5,5%	bei RT stabil	26
	A	66%		27
	A	7%	nur Abfangprodukt erhalten	15
	D	6%	in Lgg. bei -110°C wenige Min. haltbar	21
	B	fehlt		2
	A	0,5%	nur Abfangprodukt erhalten	15

□ s. Tab.2

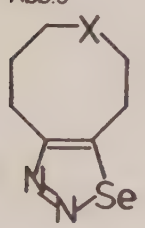
Tabelle 2: Methodenschlüssel zur Tabelle 1

Methode A	siehe Abb. 1
Methode B	siehe Abb. 2
Methode C	siehe Abb. 3
Methode D	siehe Abb. 4

Cyclodecin und größere cyclische Alkine werden als weitgehend spannungsfrei angesehen. Die Restspannung wird durch nichtbindende Wechselwirkungen verursacht. Ihr Verhalten entspricht dem offenkettiger Acetylene. Schon bei Cyclononin und noch viel mehr bei den Alkinen mit kleinerem Ring äußert sich die Spannungszunahme in einer höheren Hydrierwärme[28] als erwartet und in einer wesentlich erhöhten Reaktivität. So kann Cyclooctin noch leicht dargestellt und aufbewahrt werden, doch schon Cycloheptin zersetzt sich selbst bei tiefer Temperatur in Lösung schnell (s. Tab. 1) und entzieht sich dadurch der Reinisolierung. Die "Schwachstelle" im Molekül ist die Dreifachbindung; sie reagiert unter Stabilisierung zu Dimeren, Trimeren, Oligomeren und Polymeren. Schirmt man dieses Reaktionszentrum durch Einführung von Methylgruppen in α-Stellung ab, so resultiert eine wesentlich höhere Stabilität. Tetramethylcycloheptin ist in Substanz isolierbar und besitzt eine beträchtlich höhere Lebensdauer als Cycloheptin (s. Tab.1).

Die Einführung von funktionellen Gruppen in 5-Stellung (s. Abb.5) bewirkt beim Cyclooctinsystem, wie ich in meiner Diplomarbeit [29] feststellte, keine zusätzliche Stabilisierung oder Destabilisierung.

Abb.5



14a,b

15a,b

X=	C=O	CH(OH)
	14a 15a	14b 15b

Der Ersatz von C-C-Einfach- durch Doppel- bzw. Dreifachbindungen verursacht dagegen eine wesentlich höhere Spannung. Cycloocta-1,5-diin [30] 16 weist eine geringere Stabilität als Cyclooctin auf, läßt sich jedoch noch gut isolieren und charakterisieren. Hingegen entzieht sich das stark ungesättigte Cyclooctatrienin [31] 17, selbst bei tiefer Temperatur der Reinisolierung. Die Lebensdauer ist so kurz (Halbwertszeit in Lsg. bei RT 12Min.), daß bis dato nicht einmal spektroskopische Daten ermittelt werden konnten.

16

17

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit waren die Systeme mit einer oder zwei Doppelbindungen, die Cyclooctenine bzw. Cyclooctadienine völlig unbekannt.

In der vorliegenden Dissertation werden zunächst, (in Fortsetzung der in meiner Diplomarbeit beschriebenen substituierten Cyclooctine (s. Abb.5)) weitere Verbindungen des Typs 15 mit X= CHCl und CH-OAc untersucht.

Der zweite Teil befaßt sich mit der Isolierung und den Eigenschaften der isomeren Cyclooctenine 11 - 13 (s. Abb.6).

Abb.6

11 12 13

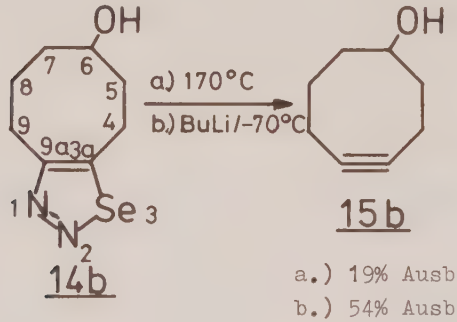
Aus der thermischen Stabilität und einer exakten spektroskopischen Analyse der Verbindungen 11 - 13, können Aussagen über die jeweilige Ringspannung und die vorliegenden Geometrien gemacht werden. Es sollte daher versucht werden eine Abstufung der Ringspannung sowohl innerhalb der Isomeren 11 - 13, als auch im

Vergleich mit schon bekannten Acetylenen aufzustellen. Zusätzlich sollen diese Ergebnisse mit quantenmechanischen Berechnungen (MINDO/2) der Geometrien, der Bildungswärmen und der Ringspannungen verglichen werden.

2. SYNTHESE 5-SUBSTITUIERTER CYCLOOCTINE

2.1 Synthese von 5-Chlorcyclooctin 15c

Das in meiner Diplomarbeit hergestellte 6-Hydroxy-4,5,6,7,8,9- hexahydrocycloocta (1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 14b dient als Ausgangsverbindung zur Isolierung von 5-Hydroxycyclooctin 15b. Die Fragmentierung kann dabei thermisch oder mit Basen wie n-BuLi eingeleitet werden [29] (s. Abb.7).



a.) 19% Ausbeute
b.) 54% Ausbeute

Abb.7

Mit Thionylchlorid entsteht aus 14b das 6-Chloro-Derivat 14c, das durch Thermolyse in 20%-iger Ausbeute in 5-Chlorcyclooctin 15c übergeht (s. Abb.8).

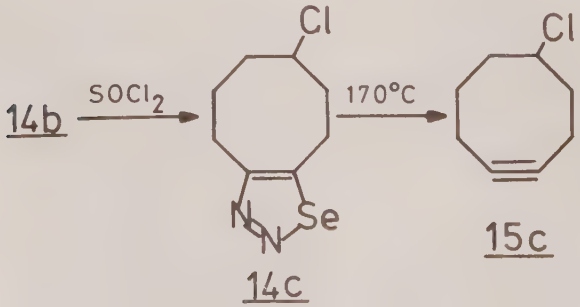
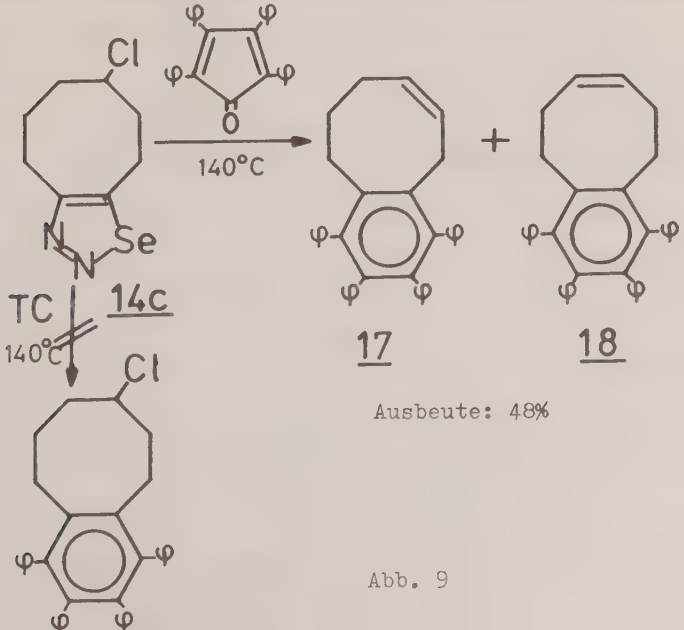


Abb.8

15c ist eine farblose Flüssigkeit mit intensivem Geruch, die bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar ist.

2.1.1 Reaktion von 6- Chlor-4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta (1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol mit Tetracyclon

Bei der Umsetzung von 14c mit Tetracyclon in siedendem Xylol entsteht nicht, wie zu erwarten, das Abfangprodukt 16c, sondern eine 1:1 Mischung von 17 und 18. Entweder wird zunächst HCl unter Bildung der Cyclooctenine 12 und 13 abgespalten und dann erst das Abfangprodukt in einer Diels-Alder-Reaktion gebildet, oder zuerst entsteht tatsächlich 16c, das unter thermischer Dehydrochlorierung in 17 und 18 übergeht. (s.Abb.9).

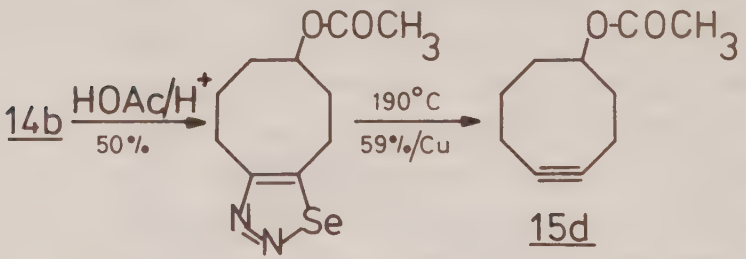


Ausbeute: 48%

Abb. 9

2.2 Synthese von 5-Acetoxycyclooctin (15d)

Die Umsetzung von 14b mit Essigsäure (in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure oder Schwefelsäure) führt in guten Ausbeuten zum Ester 14d, dessen Thermolyse, wie erwartet, 5-Acetoxycyclooctin 15d liefert (s. Abb.10).



14d 15d

Abb.10

2.2.1 Reaktion von 6-Acetoxy-4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta (1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol(14d)mit Tetracyclon

Thermolysiert man 14d in siedendem Xylol in Gegenwart von Tetracyclon, so erhält man in 57%-iger Ausbeute das Abfangprodukt 19 (s. Abb.11).

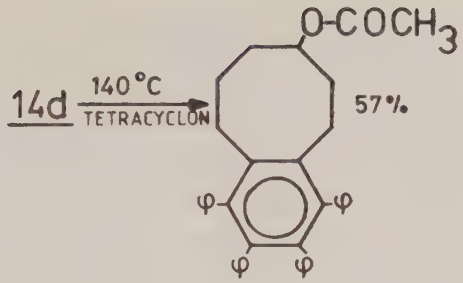


Abb.11 **19**

2.3 Veresterungsversuche von 6-Hydroxy-4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta (1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol(14b) mit Säurechloriden unter basischen Bedingungen

Ganz im Gegensatz zur sauren Veresterung von 14b (s. Abb.10), erhält man in basischem Medium mit Säurechloriden nicht 14d, sondern Verbindungen 20, die nach ihrem spektroskopischen und chemischen Verhalten nicht mehr den Charakter von 1,2,3-Selenadiazolen aufweisen. Zum Beispiel sind sie sehr lichtstabil und spalten thermisch - selbst unter drastischen Bedingungen - keinen Stickstoff ab. Ihre saure Hydrolyse führt zu 14b zurück (s. Abb.12)

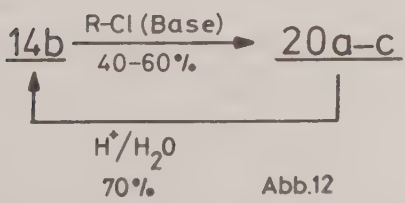


Abb.12

	R
20a	CH_3-CO
20b	C_6H_5-CO
20c	p-CH_3-C_6H_4-SO_2

Analyse und massenspektroskopische Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß bei 20a,b ein Acetyl- bzw. Benzoylrest unter Eliminierung von Chlorwasserstoff eingebaut wurde. Die Reaktion von 14b mit p-Toluolsulfonsäurechlorid führt ganz analog zu 20c. Als reaktive Zentren kommen außer Sauerstoff die beiden Stickstoffatome und das Selen in Frage. Aus den IR- und ^{1}H-NMR-Spektren entnimmt man zusätzlich die Überführung der OH-Funktion in eine Etherbrücke. Aus diesen Befunden ergeben sich als Strukturvorschläge die folgenden Tricyclen A-D (s. Abb.13).

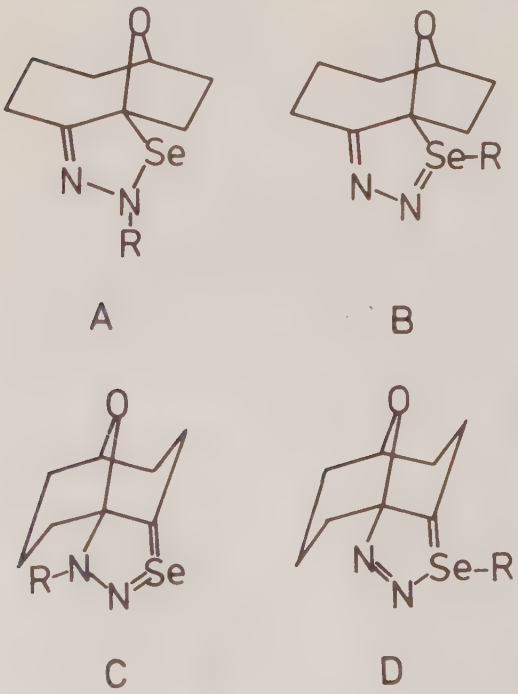
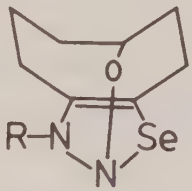


Abb.13

B, C und D mit vierbindigem Selen sind dabei als ladungsfreie Grenzstrukturen von dipolaren Spezies anzusehen. Prinzipiell könnte die Sauerstoff-Brücke auch zu den Heteroatomen N oder Se geknüpft werden. Dabei resultieren die Struktur E und fünf weitere Polycyclen, die jedoch relativ hohe Spannungen aufweisen sollten und somit von vornherein wenig wahrscheinlich sind(s. Abb. 14).



E

Abb. 14

Zur Strukturaufklärung und Charakterisierung von 20a-c wurde im Vergleich mit 14d eine ausführliche spektroskopische Untersuchung durchgeführt.

Massenspektren:

Der massenspektroskopische Zerfall von 14d läßt die Verwandtschaft zu 14b erkennen und unterscheidet sich signifikant vom Zerfall des Isomeren 20a. Während bei 14d die Stickstoff- und Keten/Acetyl-Abspaltung parallel ablaufen, ist bei 20a eine primäre N_2-Eliminierung nicht möglich (s.Tabelle 3).

Tabelle 3. Massenspektroskopischer Zerfall von 14d und 20a□

m/e	14d (rel. Int.)	20a (rel. Int.)
275	$M+H^{+}$ (1)	
274		$M^{+\cdot}$ (3)
246	$M-N_2^{+\cdot}$ (3)	
232	$M-CH_2CO^{+\cdot}$ (1)	$M-CH_2CO^{+\cdot}$ (6)
231	$M-CH_3CO^{+}$ (2)	$M-CH_3CO^{+}$ (2)
204	$M-N_2$, $-CH_2CO^{+\cdot}$ (17)	
124		$M-CH_2CO$, $-N_2$, $-Se^{+\cdot}$ (95)
123	$M-N_2$, $-CH_3CO$, $-Se^{+}$ (30)	

□Die 100%-Peaks von 14d und 20a haben die m/e-Werte 43 bzw. 96.

Die Ionen mit m/e = 231 und 123 treten beide auch im Hauptzerfallsweg von 20b und 20c auf. Daraus kann man auf einen gemeinsamen Fragmentierungsprozeß von 20a -c schließen:

$$M^{+\cdot} \longrightarrow M-R^{+} \longrightarrow M-R,\ -N_2,\ -Se^{+}$$

IR-Spektren:

In den IR-Spektren ergibt sich ebenfalls eine Parallele zwischen den Verbindungen 14b und 14d einerseits und 20a-c andrerseits. Das kommt insbesondere in der Bandenfolge im Fingerprint-Bereich zum Ausdruck. Wie aus Tabelle 4 zu entnehmen ist, stimmen 14b und 14d in den vier Banden zwischen 1363 und 1283 cm^{-1} überein. Bei 20a,b hat man im Bereich zwischen 1400 und 1016 cm^{-1} eine Serie von neun gemeinsamen Absorptionen. 20c fügt sich in dieses Bild ein, wenn man berücksichtigt, daß die intensiven sym. und asym. Streckschwingungen der SO_2-Gruppe zwei Teilbereiche dieser Region überdecken.(s. Tab. 4). Aus den Valenzschwingungen ersieht man, daß bei der Bildung von 20 die OH-Gruppe verschwindet, dennoch aber keine Esterbildung eintritt!

^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR-Spektren:

Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Absorptionen sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Während die O-Acylierung bei 14d die ^{13}C-Signale von 14b nicht wesentlich verändert, fällt auf, daß in 20a-c nur mehr einer der beiden ursprünglichen sp^2-Kohlenstoffe erhalten ist. Der andere tritt um ca. 50ppm hochfeldverschoben bei 103-110 ppm auf, was z.B. einem sp^3-Kohlenstoff mit zwei Heteroatomen als Liganden entspricht. Damit scheiden

Tab. 4: IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 14b in reiner Phase, 14d und 20a-c in KBr
Intensität: s = stark, m = mittel, w = schwach, v = verdeckt

Verb.	X-H-Valenzschwingungen			Doppelbindungsbereich				CH_2-Deformations-schwingungen
	O-H	$C_{arom.}$-H	$C_{aliph.}$-H	CO	CC/CN/NN		SO_2	
14b	3350(s)	---	2915(s)	---	1510(w)		---	1455(s)
14d	---	---	2915(m)	1715(s)	1503(w)		---	1450(m)
20a	---	---	2930(m)	1638(s)	1620(s)	1602(s)	---	1450(m)
20b	---	3045(w)	2925(m)	1621(s)	1608(s) 1475(m)	1575(s)	---	1450(s)
20c	---	3040(w)	2920(m)	---	1600(m)	1475(m)	1348(s) 1162(s)	1445(m)

Verb.	Fingerprint-Bereich (CO-Valenzschwingungen, Gerüstschwingungen,...)								Beugeschwingungen am Benzolkern
14b	1363(m)	1335(m)	1303(s)	1283(s)	1030(s)	1003(s)	892(m)		---
14d	1363(m)	1334(w)	1300(s)	1278(s)	1258(s)	1247(s)	1027(s)	970(m)	---
20a	1400(s) 1016(s)	1352(s) 974(m)	1324(m) 917(m)	1268(w) 898(m)	1247(m)	1210(w)	1182(w)	1135(w)	---
20b	1391(s) 1019(s)	1353(s) 958(m)	1325(m) 915(m)	1264(w) 852(m)	1248(w)	1212(w)	1181(w)	1138(w)	703(s)
20c	v 1040(m)	v 1000(s)	1328(m) 870(s)	1270(w)	1258(w)	1212(w)	1188(w)	v	812(m) (784(s))

Tab.5. ^{1}H-NMR-Absorptionen von 14b, 14d und 20a-c in $CDCl_3$ (δ-Werte, TMS als int. Standard)

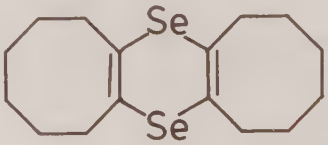
Verb.	CH_3 (s, 3H)	CH_2 (m, 10H)	CH (m, 1H)	OH (s, 1H)	$C_{arom.}$-H (m, 5/4H)
14b	---	1,4 - 3,9	4,3	3,4	---
14d	2,0	1,5 - 3,5	4,8	---	---
20a	2,4	1,5 - 2,9	4,7	---	---
20b	---	1,5 - 3,4	5,2	---	7,9- 8,9
20c	2,5	1,1 - 3,3	4,6	---	7,0- 8,2 (AA'BB')

Tab.6. ^{13}C-NMR-Absorptionen von 14b, 14d und 20a-c in $CDCl_3$ (δ-Werte, TMS als int. Standard)

Verb.	C=O	C (sp^2)	$C_{quart.}$	CH	$C_{aliph.}$ CH_2				CH_3	$C_{arom.}$ C_{quart}	C-H
14b	---	160,5 159,6	---	70,9	38,7	35,8	26,5	26,1 22,6	---	---	---
14d	169,8	160,1 158,3	---	73,4	35,4	32,5	26,1	25,7 22,2	21,0	---	---
20a	169,7	161,3 ---	105,2	79,8	39,9	35,9	31,6	27,3 21,0	21,2	---	---
20b	166,8	162,8 ---	103,8	79,8	39,7	35,8	31,6	27,4 20,8	---	132,4	131,3 130,0 127,8
20c	---	165,8 ---	109,5	79,7	39,2	35,2	31,2	26,5 21,4	20,3	144,5 128,8	129,3 128,1

die hochgespannten Polycyclen (E usw.) aus, die alle zwei bei tiefem Feld liegende sp^2-C-Atome haben. A bis D sind mit den gefundenen chemischen Verschiebungen vereinbar. Auch anhand der Multiplizität der Signale läßt sich keine Entscheidung treffen. Eine Lösung des Strukturproblems ist jedoch mit Hilfe der ^{13}C-^{77}Se-Kopplung möglich. Die Untersuchung fand an der Verbindung 20b statt. Im Spektrum zeigt nur der Kohlenstoff bei 103,8 ppm eine ^1J-Kopplung. Die Strukturen B und D haben als zweiten Substituenten am Selen den Benzoylrest. Da der Carbonylkohlenstoff jedoch nicht mit dem Selen koppelt, scheiden B und D als Strukturvorschläge für 20 aus. Auch C kommt nicht in Frage. Ordnet man nämlich dem an das Selen gebundenen Kohlenstoff das Signal bei 103,8 ppm zu, so bleibt kein sp^2-Kohlenstoff für das Tieffeld-Signal bei 162,8 ppm übrig. Für die Größe der gemessenen ^1J-Kopplung von 89,4 Hz ist ein Vergleich mit dem 1,2,3-Selenadiazol 21 und dem 1,4-Diselenin 22 interessant (s. Abb.15).

21



22

Abb.15

Die ^{1}J-Kopplung durch C-Se-Einfachbindungen beträgt bei sp^3-Kohlenstoffen rund 65 Hz - beim Dimethylselenether z.B. 62 Hz [33,34]. Für $C_{sp}2$ - Se-Bindungen ist sie wesentlich größer, in 22 z.B. 112 Hz. Bei einem signifikanten C - Se-Doppelbindungsanteil wächst sie wie in 21 weiter an auf 136,0 Hz [35]. Der bei 20b gefundene Wert entspricht einem gesättigten C-Atom, das einen elektronegativen Liganden hat, was ebenfalls mit der Struktur A im Einklang steht.
Mit Hilfe der ^{2}J-Kopplung (14,6 Hz) kann man das Signal bei 39,7 ppm dem Kohlenstoff C-9 in 20b zuordnen. C-6 und C-8 absorbieren bei 35,8 und 31,6, C-4 und C-5 bei 27,4 und 20,8 ppm.

20a-c sind als Derivate des transannularen Tautomeren 23 von 14b aufzufassen. Dabei bieten sich zwei Reaktionswege an (s. Abb.16).

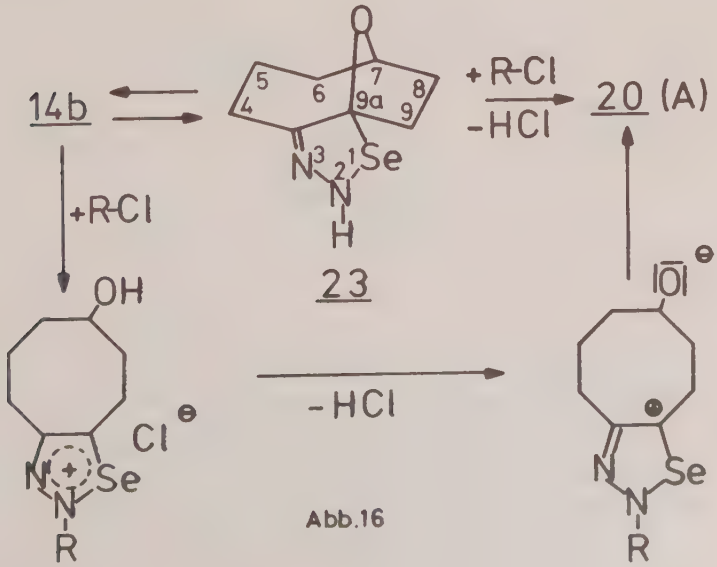


Abb.16

Spektroskopische Hinweise für die Existenz von 23 gibt es nicht. 23 könnte also lediglich zu einem ganz geringen Prozentsatz am Gleichgewicht 14b ⇌ 23 beteiligt sein.

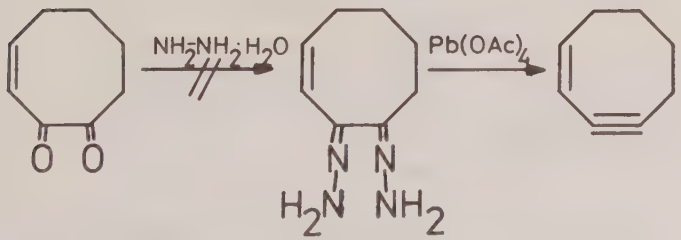
3. SYNTHESE DER DREI ISOMEREN CYCLOOCTENINE

3.1 Synthese von Cycloocten-3-in(11)

3.1.1 Erfolglose Versuche, Cycloocten-3-in darzustellen

3.1.1.1 Bishydrazonoxidation

Der Versuch, aus dem Diketon 24 das Bishydrazon herzustellen und dieses durch Oxidation bei tiefer Temperatur in 11 zu überführen scheiterte, da bei der Umsetzung von 24 mit Hydrazinhydrat laut ^{1}H-NMR ein Produkt ohne olefinische Doppelbindung entstand (s. Abb.17).



24 11

Abb.17

3.1.1.2 Dehydrohalogenierung von 1,2,3-Selenadiazolen mit anschließender Fragmentierung

Geplant war die Bromierung von 21 mit NBS. Die α-Brom-

1,2,3-Selenadiazole 25 oder/und 26 sollten durch basische Dehydrohalogenierung in die Produkte 27 oder/und 28 überführt werden, die dann durch Fragmentierung in 11 übergehen sollten (s. Abb.18). Die Reaktion von 21 mit NBS verlief jedoch unerwartet unter Zerstörung des 5-Ringes und der Bildung von 1,2-Dibromcycloocten 29 (s. Abb.19).

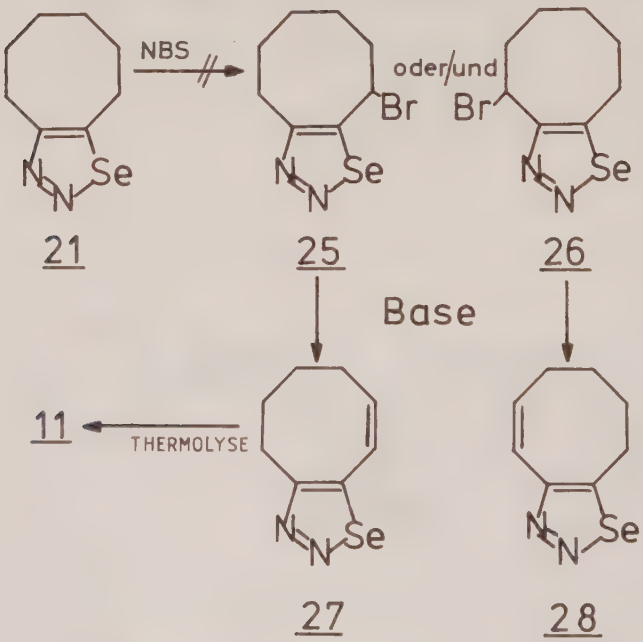


Abb.18

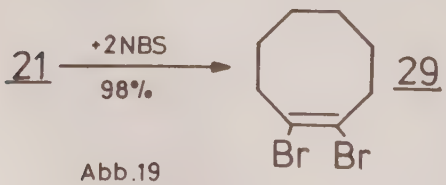


Abb.19

3.1.1.3 Synthese über 2-Brom-cyclooctanon-semicarbazon

Ausgehend von 2-Bromcyclooctanon 30 sollte zunächst das Semicarbazon 31 und daraus das Brom- 1,2,3-selenadiazol 26 hergestellt werden. 26 könnte dann,wie in Abb. 18 gezeigt,weiter zu 11 umgesetzt werden, doch es war nicht möglich ein Semicarbazon zu erhalten. Vermutlich werden Substitutionsprodukte gebildet. (s. Abb.20)

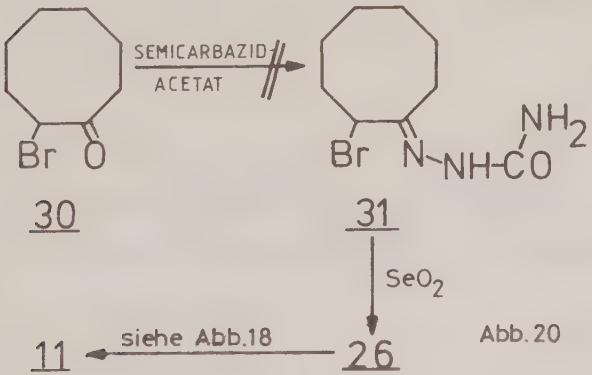


Abb. 20

3.1.2 Erfolgreiche Synthesen von Cycloocten-3-in (11)

Letztlich zum Erfolg führten zwei Wege. Ausgehend von den Ketonen 32[38,37] und 33[36,38] erhält man mit Semicarbazid-acetat die Semicarbazone 34 und 35 (s. Abb. 21). Bei der Bildung von 34 ist strikt ein Semicarbazid-Überschuß zu vermeiden, da sonst auch an der Doppel-

bindung ein Angriff erfolgt. Die Umsetzung mit seleniger Säure führt zu 28 und 27. Der Ringschluß 35 → 27 verläuft regioselektiv. Die Thermolyse über Kupferpulver liefert in 5- 7%-iger Ausbeute reines Cycloocten-3-in 11, das am Vakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert wird (s. Abb.21).

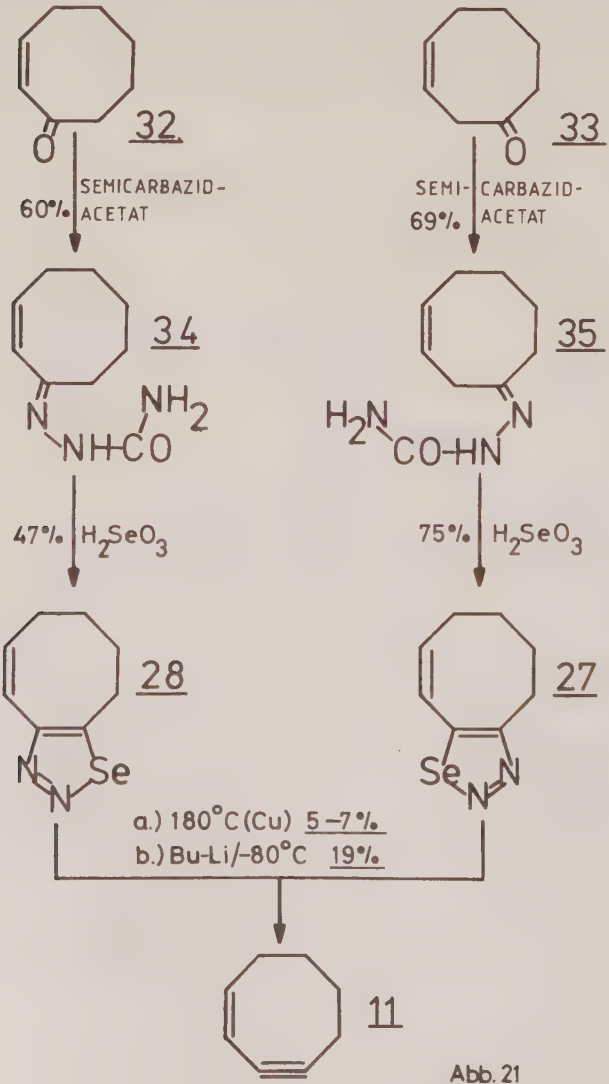


Abb. 21

Um die hohen Thermolyse-Temperaturen zu vermeiden, kann man die Selenadiazolringe mit n-Butyllithium bei -80°C spalten. Unbedingt muß ein Butyllithium-Überschuß vermieden werden, da das entstandene 11 selbst unter diesen Bedingungen die Base addiert.

Cyclocten-3-in 11 ist eine farblose, intensiv riechende Flüssigkeit. Bei 30°C in ca. $2{,}5 \cdot 10^{-1}$ molarer Lösung in $CDCl_3$ besitzt es eine Halbwertszeit von ~5 Std.. Unter Sauerstoffausschluß bei -20°C ist die Verbindung wochenlang stabil.

3.2 Synthese von Cycloocten - 4-in(12)

3.2.1. Erfolglose Syntheseversuche zur Darstellung von Cycloocten-4-in 12

3.2.1.1 Versuch der Dehydratisierung von Selenadiazol 14b mit anschließender Fragmentierung zu 12

Es war geplant,durch saure Hydrolyse mit 85%-iger Phosphorsäure 14b in 36 und 37 zu überführen. Nach der Trennung der beiden Isomeren sollte 36 durch Fragmentierung in 12 überführt werden (s. Abb.22). Jedoch setzt eine Reaktion erst bei 140°C ein, sodaß nur Zersetzungsprodukte entstanden (hauptsächlich Diselenine).

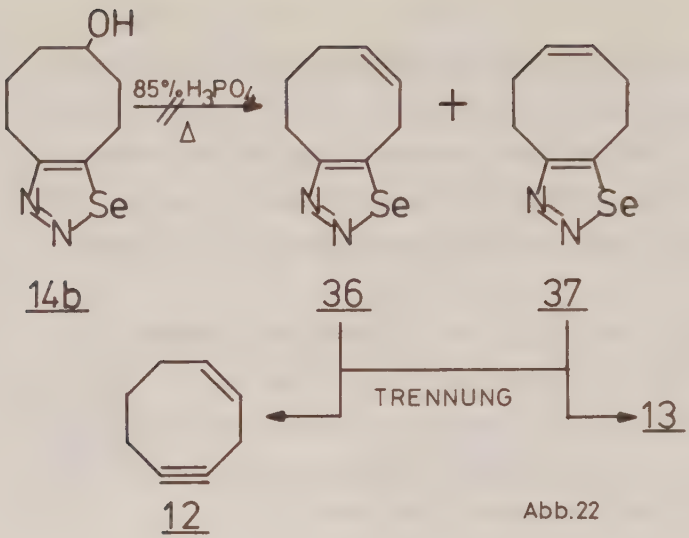
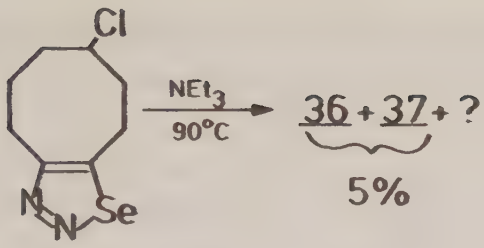


Abb.22

3.2.1.2 Versuch der Dehydrohalogenierung von Selenadiazol 14c mit anschließender Fragmentierung zu 12

Durch Dehydrohalogenierung von 14c (Darst. vgl. Abb.8) mit Triethylamin erhoffte ich mir die Bildung von 36 und 37. Nach einer Trennung der beiden Selenadiazole, sollte aus 36 12 gewonnen werden (vgl. Abb.22). Tatsächlich macht sich bei der Herstellung von 14c eine leichte Dehydrohalogenierung bemerkbar, die sich bei der Behandlung mit Triethylamin noch verstärkt. Jedoch bleiben die Ausbeuten an 36 und 37 äußerst niedrig, da bei einer Reaktionstemperatur von 90°C zu viele Nebenprodukte entstehen (s. Abb.23)

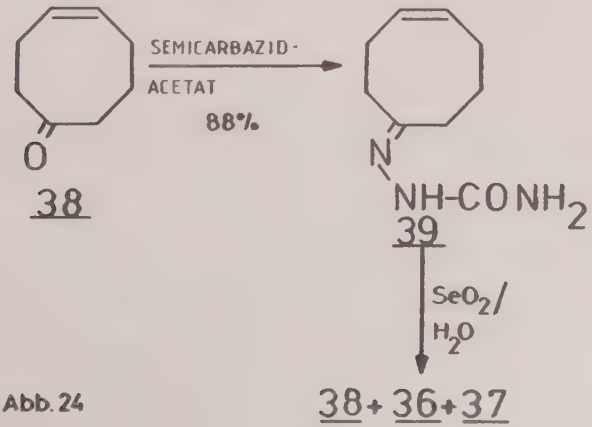


14c

Abb. 23

3.2.1.3 Versuch, ausgehend von 4-Cycloocten-1-on-semicarbazon 39 das Selenadiazol 36 und daraus 12 darzustellen.

Das Semicarbazon 39 bildet sich in hoher Ausbeute aus dem Keton 38 [39], jedoch entsteht bei der Reaktion mit Seleniger Säure ganz überwiegend das Keton 38. Die Konkurrenz zwischen Ringschluß und Hydrolyse [40] wird hier also zu Gunsten der Hydrolyse entschieden. In nur 2-3 proz. Ausbeute entsteht ein 1:1-Gemisch der 1,2,3-Selenadiazole 36 und 37 (s. Abb.24).



38

39

Abb. 24

38 + 36 + 37

3.2.1.4 Einführung einer Doppelbindungs-Schutzgruppe, um Rückreaktion zum Keton zu vermeiden.

Um die Schwierigkeiten zu umgehen, die in Kap. 3.2.1.3 auftraten, war vorgesehen zunächst die Doppelbindung zu schützen und dann erst den Ringschluß auszuführen. Ausgangsprodukt war der Alkohol 40, der mit Brom in 41 und durch anschließende Oxidation in 42 überführt werden sollte. Beabsichtigt war weiterhin aus dem Keton 42 das Semicarbazon 43 herzustellen und dieses mit Seleniger Säure zu den Selenadiazolen 44 und 45 umzusetzen. Es war geplant diese beiden Selenadiazole zu trennen und durch Bromabspaltung mit KJ in Aceton in die Selenadiazole 37 und 36 zu überführen, die nach der Fragmentierung die Acetylene 13 bzw. 12 erwarten ließen (s. Abb.25). Schon bei der Umsetzung von 40 mit Brom bildete sich nicht 41, sondern ein Produkt mit transannularer O-Brücke 46.

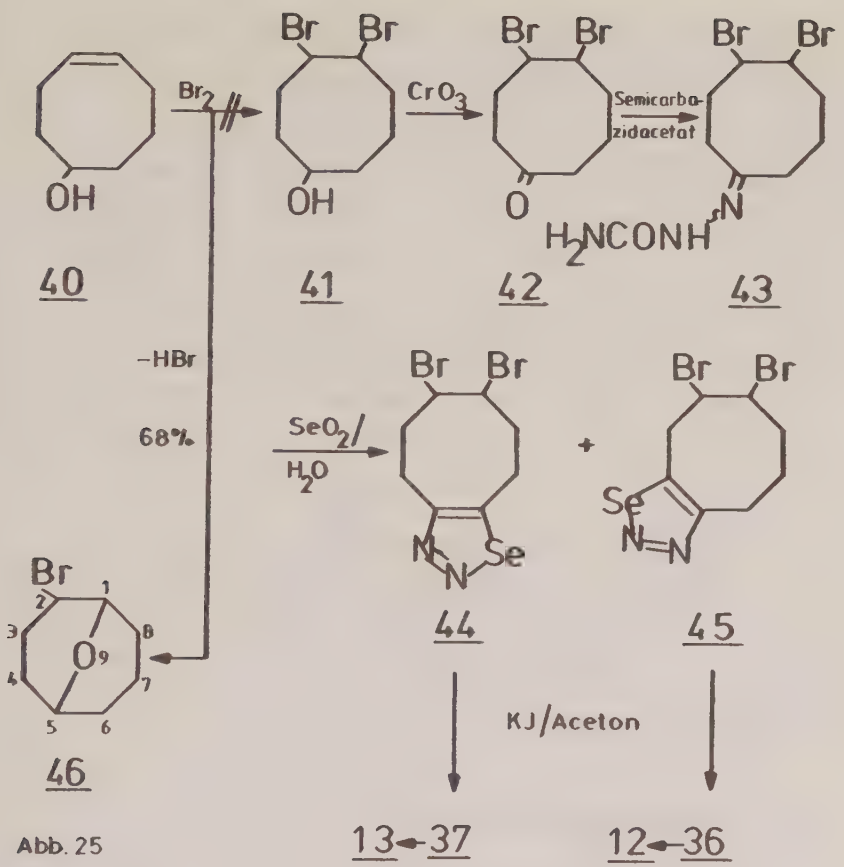


Abb. 25

3.2.2 Erfolgreiche Synthese von Cycloocten-4-in (12)

Präparativ zum Ziel führt ein Weg, bei dem die Doppelbindung ähnlich wie in Abb.25 durch Bromierung geschützt wird, jedoch wird in diesem Fall das Semicarbazon 39 (s. Abb.24) bromiert. Außer 43 erhält man durch

transannularen Ringschluß des intermediären Carbeniumions die leuchtend gelbe Azoverbindung 47. Mit Selendioxid bildet sich aus 43 regiospezifisch das 1,2,3-Selenadiazol 45, das mit Natriumjodid zu 36 debromiert wird (s. Abb.26). Die thermische Fragmentierung von 36 liefert das Cycloocten-4-in 12, das durch Destillation in eine Kühlfalle in reiner Form zu isolieren ist. Besonders günstig ist die Butyllithium-Spaltung.Gemäß der gegenüber 11 kleineren Ringspannung (vgl. Kap.7.1) ist die Reaktivität von 12 verringert. Bei -80°C tritt keine Addition von Butyllithium auf.

12 ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit von intensivem Geruch. Bei zehnstündigem Stehenlassen einer $7 \cdot 10^{-1}$ molaren $CDCl_3$-Lösung bei 30°C tritt keine merkliche Zersetzung ein. Unter Sauerstoffausschluß kann 12 bei 0°C gelagert werden.

3.3 Strukturaufklärung von 47

Sämtliche spektroskopische Untersuchungen sprechen für die in Abb. 26 angegebene Struktur von 47. Die Substanzklasse der leuchtend gelben Diazencarboxamide entdeckten 1922 J.R. Bailey et.al. [41] bei der Oxidation von Isopropylsemicarbazid mit $KMnO_4$-Lösung (s. Abb.27).

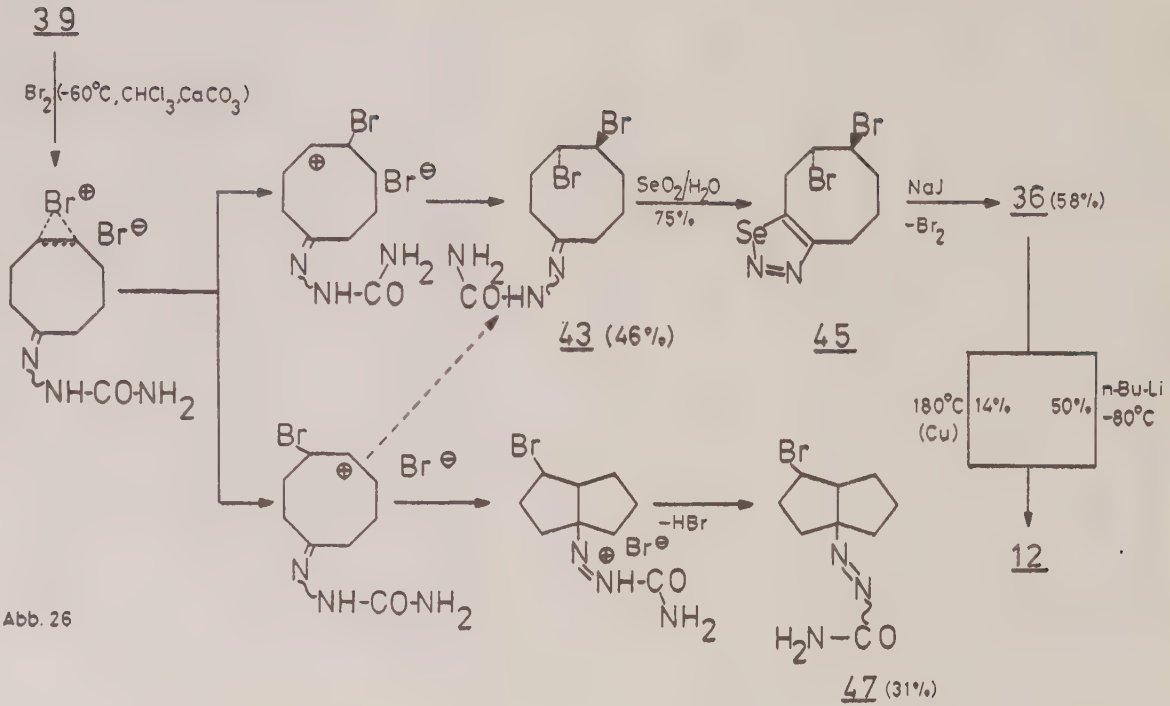
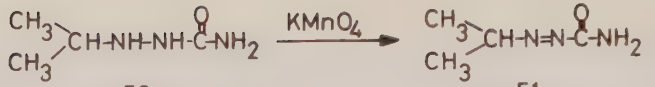

39
Br2 (-60°C, CHCl3, CaCO3)
Br⊕
Br⊖
NH-CO-NH2
Br
Br⊖
NH2
NH2
NH-CO
CO-HN
43 (46%)
SeO2/H2O
75%
Se
N=N
45
NaJ
-Br2
36 (58%)
180°C
(Cu)
14%
50%
n-Bu-Li
-80°C
12
Br⊖
-HBr
NH-CO
NH2
H2N-CO
47 (31%)

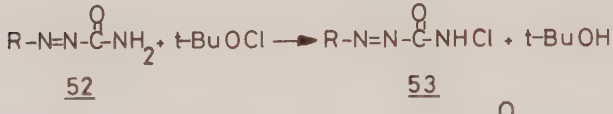
Abb. 26



50 51

Abb.27

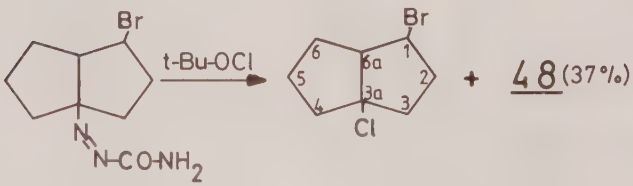
Der direkte Nachweis für das Vorhandensein des Restes $N{=}N{-}CO{-}NH_2$ gelingt durch eine Abbaureaktion mit tert.-Butylhypochlorit, bei der neben einer Halogenverbindung auch Carbamidsäure-tert.-butylester 48 auftritt [42] (s. Abb.28).



52 53 48

Abb.28

Überträgt man diese Reaktion auf 47, so erhält man wie erwartet 48 und 49 (s. Abb.29).



47 49 (41%)

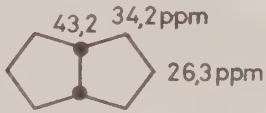
Abb.29

Das ^{13}C-NMR-Spektrum von 49 zeigt das Vorhandensein eines Isomerengemisches im Verhältnis 70 : 30 an (s. Tab.7).

Tab. 7	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
70%-Anteil	54,7	37,0	41,8	81,3	45,2	26,5	31,6	59,9
30%-Anteil	54,7	37,0	43,1	74,6	46,6	26,6	31,6	60,8

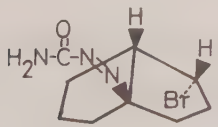
Die Zuordnung der Signale gelingt mit einem Off-Resonanz Spektrum und der Anwendung eines Inkrementsystems [44] auf cis-Bicyclo (3.3.0)-octan [43] (s. Abb.30)

Abb.30

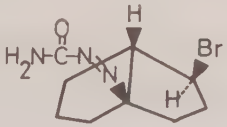


54

Die Stereochemie des Ausgangsproduktes 47 ist nicht bekannt, jedoch dem ^{13}C-NMR-Spektrum nach völlig einheitlich. Infrage kommen die Isomeren 47a oder 47b (s. Abb.31).



47a



47b

Abb.31

Die Zersetzung von 47 mit t-Butylhypochlorit unter N_2-Abspaltung verläuft entweder unter Ausbildung

eines Radikals, dessen einsames Elektron an C-3a sitzt oder nach SN-1 über ein Carbeniumion. In beiden Fällen ist ein Angriff des Chlors von zwei Seiten her zu erwarten (s. Abb.32).

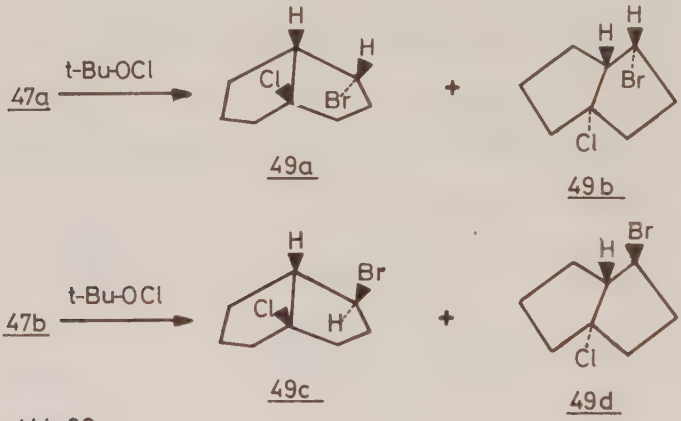


Abb.32

49a weist im Vergleich zu 49b eine erheblich größere thermodynamische Stabilität auf, da sich die beiden raumfüllenden Halogenatome am wenigsten sterisch behindern und die Brückenkopfatome cis angeordnet sind. Die aus thermochemischen Untersuchungen von cis- und trans-Bicyclo (3.3.0)-octan [45] berechneten Spannungsenergien betragen für die cis-Verbindung 50,2 kJ/Mol und für die trans-Verbindung 77,0 kJ/Mol. Das cis-Isomere

sollte also im Falle einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion bevorzugt gebildet werden. Die relative Stabilität von 49c und 49d läßt sich nur schwer angeben, da 49c einerseits an den Brückenköpfen cis angeordnet ist, andererseits aber die Halogenatome sterisch ungünstig zueinander stehen; umgekehrt verhält es sich bei 49d.

Sehr wahrscheinlich verläuft die Reaktion von 39 nach 47 unter thermodynamischer Kontrolle. Es sollte dann nur 47a entstehen, das mit t-BuOCl in 70% 49a und 30% 49b zerfallen sollte. Genauere Aussagen ließen sich allenfalls nach einer Trennung des Isomerengemisches (evt. mit HPLC) und einer Analyse hochaufgelöster ^{1}H-NMR-Spektren hinsichtlich der Größe der ^{3}J-Kopplungen, die zur Aufspaltung des HC-3a-Protons führen, machen. Bei 49a und 49b steht nämlich das C-1-H Proton zum Brückenproton C-6a in cis-Anordnung (kleinere Kopplungskonstante), bei 49c und 49d trans (größere Kopplungskonstante).

3.4 Synthese von Cycloocten-5-in 13

3.4.1 Erfolglose Syntheseversuche zur Darstellung von Cycloocten-5-in 13

Da bei den fehlgeschlagenen Versuchen zur Herstellung von 12 im Kapitel 3.2.1 ebenfalls 13 erwartet wurde, kann auf dieses Kapitel verwiesen werden.

3.4.2 Erfolgreiche Synthese von Cycloocten-5-in (13)

Ähnlich wie in Kapitel 3.2.1.1 habe ich versucht, 14b durch regioselektive Dehydratisierung, in diesem Fall mit Methyltriphenoxyphosphoniumjodid [103], direkt ins Olefin 37 zu überführen [46]. Bei der ^{13}C-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion zeigt sich, daß die Umsetzung zum größeren Teil auf der Stufe der Jodverbindung 55 stehenbleibt. Zur Vervollständigung der Eliminierung wurde daher das Gemisch in DMSO mit 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en (DBN) umgesetzt und man erhielt die Produkte 27, 37 und 56. Die konjugierte Verbindung 27 entsteht dabei durch basenkatalysierte Umlagerung aus 36. Durch säulenchromatographische Abtrennung von 37 und Thermolyse bei 180°C auf Cu-Pulver entsteht in 12 proz. Ausbeute das gewünschte Cycloocten-5-in 13. Gleichzeitig mit dieser Arbeit haben Leupin und Wirz [47] 13 auf ganz anderem Weg erhalten. Die beiden Produkte erwiesen sich als identisch.

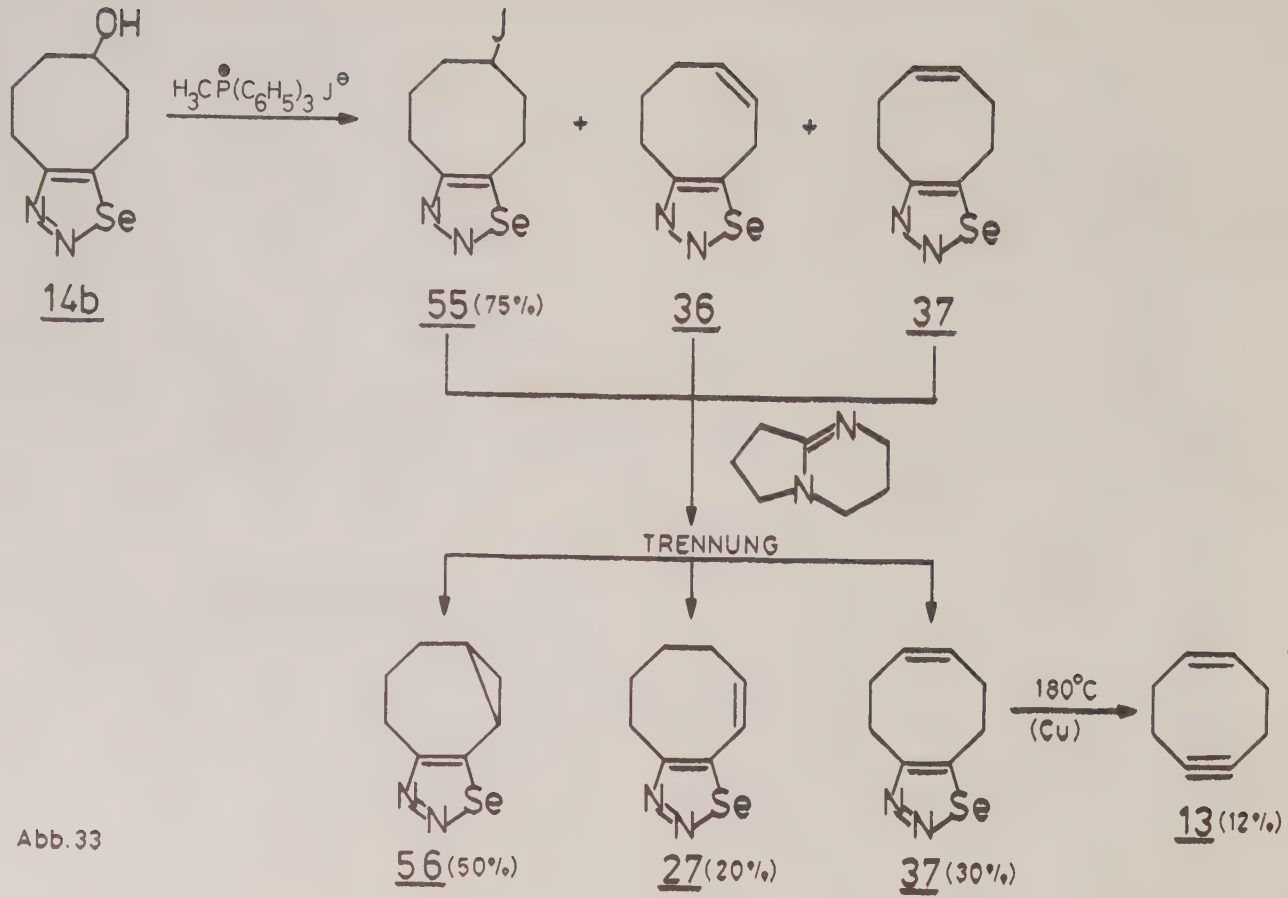
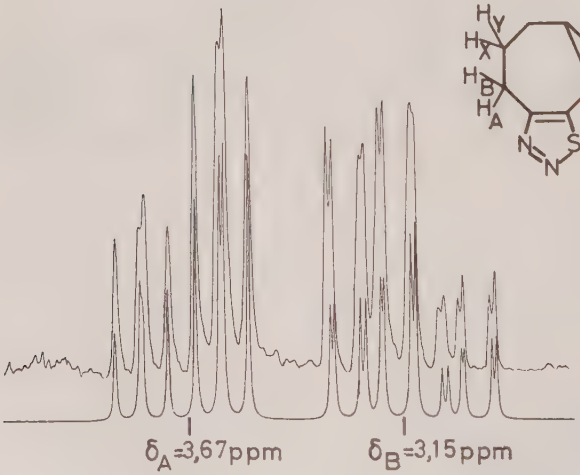
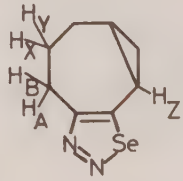

OH
$H_3C\overset{\oplus}{P}(C_6H_5)_3\ J^{\ominus}$
J
Se
14b
55 (75%)
36
37
TRENNUNG
56 (50%)
27 (20%)
37 (30%)
180°C
(Cu)
13 (12%)

Abb. 33

3.5 Strukturaufklärung von 56

56 ist das Hauptprodukt bei der Umsetzung von 55 mit DBN (vgl. Abb.33), es bildet sich durch 1,3-Eliminierung von HJ. Dieser Prozeß ist wohl besonders begünstigt, weil die Wasserstoffe in α-Stellung zum Ring aktiviert sind und damit für die Base leicht ablösbar sind.
Die speziellen spektroskopischen Eigenschaften des Cyclopropanrings spiegeln sich besonders im ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR-Spektrum wieder; in beiden Fällen werden Signale in der Nähe von TMS gefunden (δ = 0,5ppm bzw. 12,4ppm). Abb.34 zeigt den Tieffeldteil des gemessenen und simulierten Protonenspektrums.





$^{2}J_{AB}$ = -15,59Hz
$^{3}J_{AX}$ = 4,5 Hz
$^{3}J_{AY}$ = 5,5 Hz
$^{5}J_{AZ}$ ≈ 0 Hz
$^{3}J_{BX}$ = 11,13Hz
$^{3}J_{BY}$ = 4,77Hz
$^{5}J_{BZ}$ = -1,03Hz

Abb.34

4. REAKTIONEN DER CYCLOOCTENINE

4.1 Diels-Alder Abfangreaktionen

Geeignete Dienophile, wie z.B. Tetracyclon bilden mit Acetylenen Diels-Alder-Produkte. Führt man die Thermolysen der 1,2,3-Selenadiazole 27, 28, 36 und 37 in Gegenwart von Tetracyclon in siedendem Xylol aus, können die Cyclooctenine 11, 12 und 13 in situ in recht guten Ausbeuten abgefangen werden (s. Abb.35).

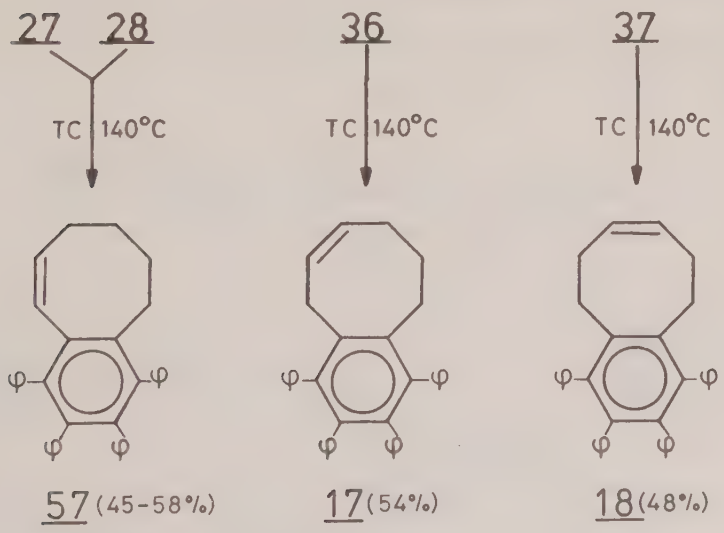


Abb. 35

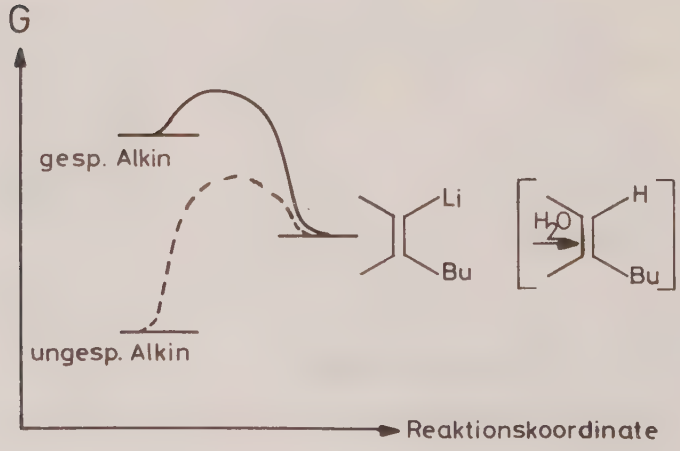
4.2 Butyllithium-Addition

Die Butyllithium-Spaltung von 1,2,3-Selenadiazolen

bietet normalerweise die Möglichkeit die entsprechenden Cycloalkine in recht hohen Ausbeuten darzustellen. Diese Methode kann nicht mehr bei sehr gespannten und damit auch sehr reaktiven Cycloalkinen angewandt werden, da eine Addition von Butyllithium an die Dreifachbindung eintritt.

Die Abb.36 zeigt die Addition von Bu-Li an ein ungespanntes und ein gespanntes Cycloalkin. Bei einem gespannten Cycloalkin findet die Bu-Li-Addition wegen der geringen Aktivierungsenthalpie schon bei niedrigen Temperaturen statt. Ein ungespanntes Cycloalkin bildet hingegen erst bei höherer Temperatur ein Additionsprodukt.

Abb.36: Schematisch dargestellter Verlauf der Addition von Butyllithium an gespannte und ungespannte Alkine.



Die Spaltung des 1,2,3-Selenadiazols 36 mit Butyllithium bei -80°C verläuft ohne Schwierigkeiten unter Bildung des Cycloocten-4-ins 12 (vgl. Kap. 3.2.2). Ein Additionsprodukt konnte nicht gefunden werden.
Ganz anders verläuft die Fragmentierung von 27 oder 28 mit Bu-Li. Man erhält das Cycloocten-3-in 11 ohne Additionsprodukt nur dann, wenn BuLi im Unterschuß eingesetzt wird. Ein Überschuß an BuLi führt sofort zum Additionsprodukt 58. Gibt man BuLi im genauen stöchiometrischen Verhältnis zu, entsteht neben 58 noch 59 (s. Abb.37).

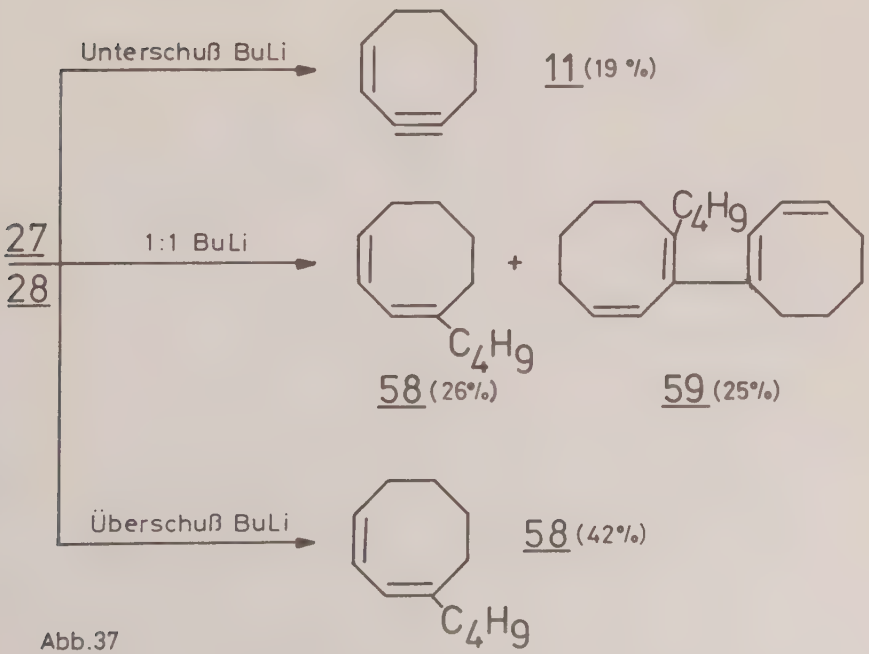


Abb.37

4.2.1 Mechanismus der Butyllithium-Addition

Die Addition von Butyllithium an lineare konjugierte Enine verläuft im allg. nach einem 1,4-Mechanismus zu Allenen [48]. Bei 11 sollte jedoch eine 1,2-Addition an die Dreifachbindung energetisch wesentlich günstiger sein. Bei der Strukturaufklärung von 58 und 59 kann ein Achtring-Allen ausgeschlossen werden. Die 1,4-Addition könnte allerdings von einer 1,3-H-Verschiebung begleitet sein. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden, wurde bei der Aufarbeitung mit Methanol-d_4 Lithium durch Deuterium ausgetauscht. Insgesamt ergeben sich für das Reaktionsprodukt von Butyllithium mit einem Molekül 11 die fünf Konstitutionsformeln A bis E. Die Addition eines zweiten Moleküls 11 führt bereits zu 5^2 Konstitutionen. Aus den ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Off-Resonanz-Spektren der normalen bzw. der deuterierten Addukte erkennt man, daß sowohl die Butylgruppe wie das Deuterium an einem olefinischen Kohlenstoffatom sitzen. Auch die Verknüpfung der beiden Achtringe wird über olefinische Zentren vollzogen. Damit wird die Konstitution der Monoaddukte auf die drei Formeln A - C und die Zahl der Bisaddukte auf die 3^2 Formeln F - N eingeschränkt (s. Abb.38).

Bei der Einführung von Deuterium verschwindet in den ^{13}C-NMR-Spektren des Monoaddukts und des Bisaddukts jeweils das bei höchstem Feld gelegene Signal eines

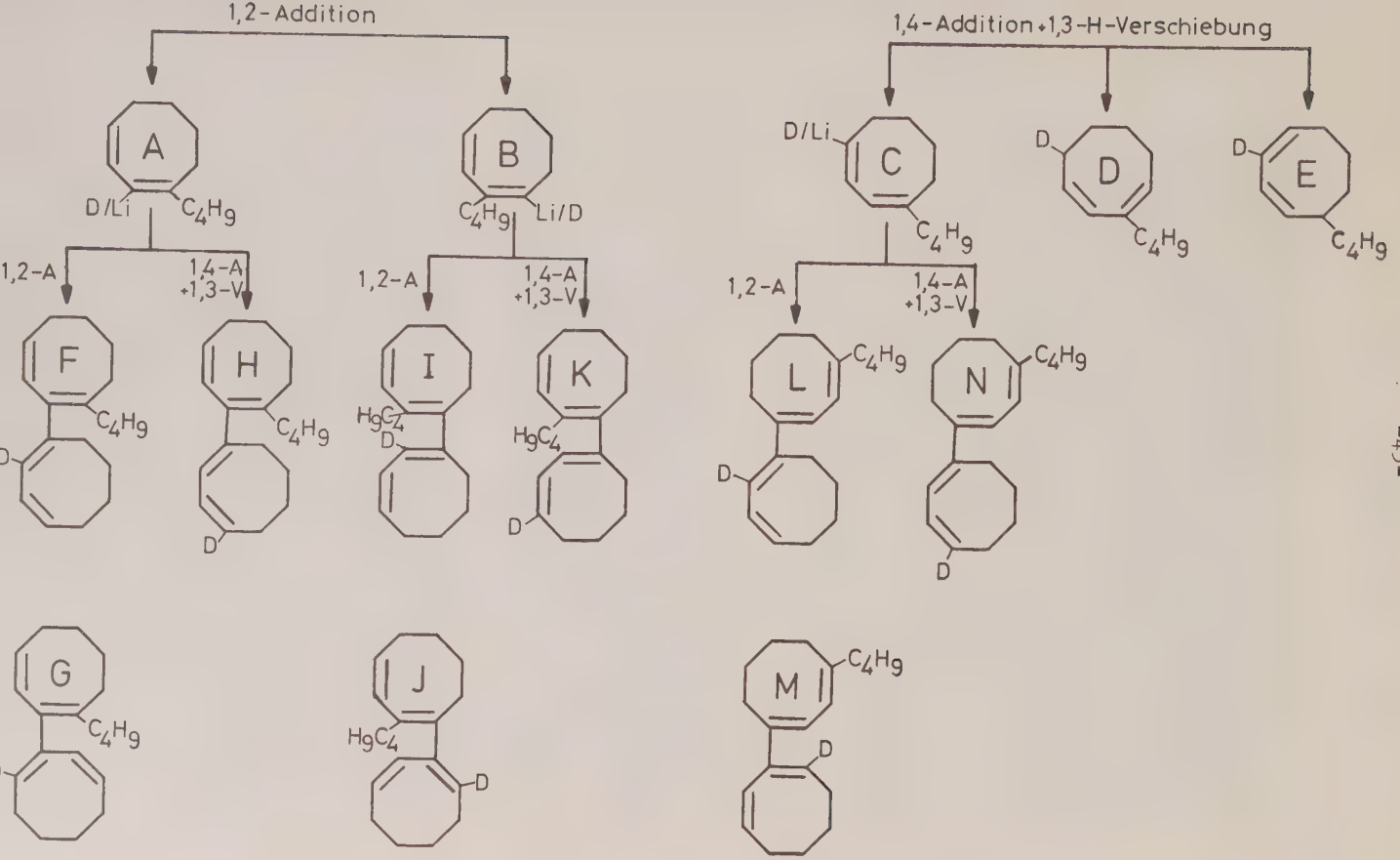

1,2-Addition
1,4-Addition +1,3-H-Verschiebung
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
D/Li
Li/D
C_4H_9
HgC_4
1,2-A
1,4-A
+1,3-V

Abb. 38

olefinischen C-Atoms im Rauschen. Gleichzeitig wird ein Signal eines quartären olefinischen C-Atoms durch den Effekt des benachbarten Deuteriums ein wenig hochfeld-verschoben. Damit stehen die Konstitutionen A,B,F,G,I, J,L und M in Einklang, wobei die letzten beiden ausscheiden, da sie aus C gebildet werden müßten. Außerdem wird durch den Deuteriumeinbau jeweils ein Signal eines H-tragenden olefinischen C-Atoms hochfeld-verschoben. Damit ist nur mehr die Reaktionsfolge 11 → A → F vereinbar.

Zur Absicherung wurde noch eine unabhängige Synthese durchgeführt, die 58 ≙ A (und damit 59 ≙ F) bestätigt [32] (s. Abb.39).

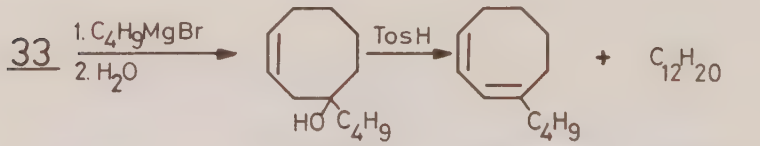


Abb.39

Cycloocten-3-in 11 reagiert also mit Butyllithium bzw. 1-Butyl-1,3-cyclooctadienyl-(2)-lithium regiospezifisch in einer 1,2-Addition an die Dreifachbindung.

Das Reaktionsverhalten von 11 gegenüber BuLi zeigt im Vergleich mit 12, daß 11 die wesentlich gespanntere Verbindung sein muß.

4.3 Cobaltcarbonyl-Komplexe

Acetylene bilden mit Übergangsmetallcarbonylverbindungen eine Reihe von Komplexen. Sternberg und Greenfield et al.[49] erhielten als erste Cobaltcarbonylkomplexe bei der Umsetzung von acyclischen bzw. einem cyclischen (Cyclodecin) Acetylen mit $Co_2(CO)_8$ unter Abspaltung von zwei CO-Gruppen (s. Abb.40).

$$R{-}C{\equiv}C{-}R + Co_2(CO)_8 \longrightarrow [R{-}C{\equiv}C{-}R]\,Co_2(CO)_6 + 2CO$$

Abb.40

Die Autoren diskutierten für die Struktur dieser Komplexe zwei Modelle. Eindeutig entschied die Röntgenstrukturanalyse des Cobalt-Carbonyl-Komplexes von Diphenylacetylen [50] zugunsten der in Abb.41 gezeigten Struktur. Das C≡C-Fragment und die Co-Co-Einheit bilden zusammen einen verzerrten Tetraeder.

Abb.41: Röntgenstruktur des Diphenylacetylen-Cobaltcarbonyl-Komplexes [50]

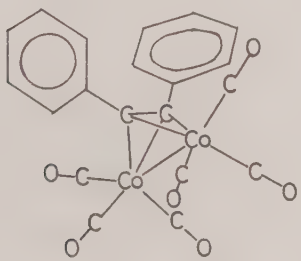
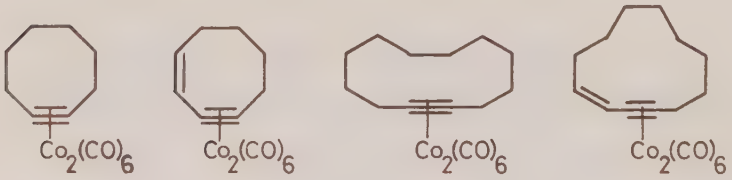


Abb.41

Besonders interessant ist der C≡C-Bindungsabstand von 1,37 Å, der etwa der Standardlänge einer Doppelbindung (1,34Å) entspricht und der C≡C-R Bindungswinkel von 138° der ebenfalls einem Doppelbindungswinkel sehr nahe kommt.(Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Ditertiärbutylacetylen-Cobaltcarbonyl-Komplex: 1,335 Å; 144,5° [51]). Nichts spricht dagegen, daß auch andere Acetylene den gleichen Komplexstrukturtyp bilden. Dies gilt auch für die in dieser Arbeit dargestellten Komplexe 62 - 65, die in 70 - 90 proz. Ausbeute gewonnen werden können (s. Abb.42).



62 63 64 65

Abb.42

Die tief rotbraunen Komplexe 64 und 65 sind luftstabil, 62 ist mäßig luftstabil und 63 äußerst luftempfindlich.

In jüngster Zeit berichteten Bennett und Donaldson (1978) [59] über die Umsetzung von Cyclooctin mit $Co_2(CO)_8$, erhielten jedoch 62 nur in 20%-iger Ausbeute.

Dafür isolierten sie aber in 60%-iger Ausbeute einen Metallacyclopentadien-Komplex, dessen Struktur eindeutig durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte (s. Abb.43).

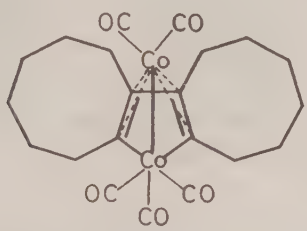


Abb.43 66

Eigene, davon unabhängige Versuche führten zu einem anderen Ergebnis. In 71%-iger Ausbeute konnte der Komplex 62 isoliert werden, da im Gegensatz zu den obigen Autoren ein Überschuß an $Co_2(CO)_8$ verwendet wurde und nicht ein siebenfacher Überschuß an Cyclooctin. Durch den $Co_2(CO)_8$-Überschuß wird natürlich die Bildung von 66 zurückgedrängt.

4.3.1 IR-Untersuchung und Bindungsvorstellungen

Das Hauptinteresse einer IR-Analyse von Alkin-Cobaltcarbonyl-Komplexen gilt der Lage der Dreifachbindungsschwingung im komplexierten Fall, weil daraus Schlüsse über die Bindungsverhältnisse gezogen werden können. Es findet eine beträchtliche Verschiebung zu kleineren

Wellenzahlen im Vergleich zum freien Alkin statt (s. Tab.8).

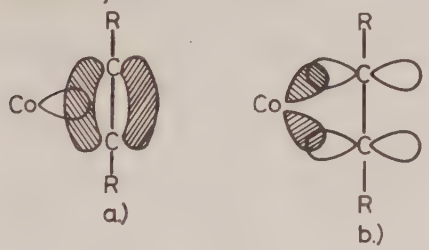
Alkin	frei	komplexiert	Δ	Lit.
H-C≡C-H	1973,8	1402,5	571,3	52
H-C≡C-CH_3	2142	1550	592	53
H_3C-C≡C-CH_3	2201[60)]	1633	568	53

Tab.8 : C≡C-Schwingung im Komplex und im freien Alkin (cm^{-1}).

Interessant ist nun der Vergleich der IR-Spektren von Acetylen im ersten elektronisch angeregten Zustand (^1A_u) und von komplexgebundenem Acetylen [54)]. Die C≡C-Streckschwingung im angeregten Zustand erscheint bei 1380 cm^{-1} und im komplexierten Fall bei 1402,5 cm^{-1}. Dieser Tatbestand legt den Schluß nahe, daß die elektronische Struktur des koordinierten Acetylens dem angeregten Zustand (^1A_u) sehr ähnlich ist.
Das von M.J.S. Dewar u.a. aufgestellte Acetylen-Metall-Bindungsmodell paßt sehr gut zu diesen Befunden[55)]. Abb.44a zeigt die Überlappung eines mit Elektronen besetzten Acetylen-π-Orbitals mit einem unbesetzten σ-Metallorbital, wobei eine Übertragung von Elektronendichte auf das Metall stattfindet. Zusätzlich kommt es, wie Abb.44b zeigt, zu einer Überlappung eines mit Elektronen besetzten d-Metallorbitals mit einem unbe-

setzten $^{*}\pi$-Orbital des Acetylens, was Elektronendichte vom Metall zum Acetylen zurückfließen läßt.

Abb.44 a,b



Die Elektronenkonfiguration im Komplex entspricht dem angeregten Fall, wo ebenfalls ein Elektron aus dem höchsten besetzten π-Orbital abgezogen und ein Elektron (im Komplex ein d-Elektron) in das antibindende $^{*}\pi$-Orbital gehoben wird.

Die Valenzschwingung der komplexierten C≡C-Dreifachbindung liegt bei den IR-Spektren von 62 - 65 im Doppelbindungsbereich; sogar die Größe des Schifts steht in guter Übereinstimmung mit den bisher gemessenen offenkettigen Alkin-Komplexen (s. Tab.9 und vgl. Tab.8).

Aus den IR-Spektren der Komplexe, speziell aus der Lage und der Anzahl der C-O-Valenzschwingungsbanden, lassen sich weiterhin Aussagen über die Struktur der Komplexe machen. Da die IR-Spektren von 62 - 65 keine Bande bei 1860 cm^{-1} zeigen, können auch keine Brücken-CO-Gruppen vorhanden sein. Hochaufgelöste IR-Spektren

zeigen immer im CO-Bereich fünf Banden [56]. Nach der Gruppentheorie erwartet man für eine C_{2v}-Symmetrie fünf IR-aktive Schwingungen. Doch selbst Komplexe mit unsymmetrischen Alkinen zeigen fünf Banden, obwohl diese keine C_{2v}-Symmetrie mehr besitzen (C_S - oder C_1-Symmetrie läßt sechs Banden erwarten). Entscheidend ist jedoch nicht die Symmetrie des Gesamtmoleküls, sondern die lokale Symmetrie der $Co_2(CO)_6C_2$-Einheit.
Die IR-Spektren der Komplexe 62 - 65 zeigen höchstens fünf CO-Banden. Durch mangelnde Auflösung war es nicht immer möglich alle zu finden (s. Tab.9).

Tab.9: IR-Absorptionen von 62 - 65 und vom Acetylencobalt-Komplex in cm^{-1}.

Komplex	$\nu_{C\equiv C}$ kompl. Alkin	$\nu_{C\equiv C}$ freies Alkin	Δ	C-O-Valenzschwingungen
62	1625	2200	581	2087/2045/2025/2012
63	1610	2180	570	2080/2040/2020/2005
64	1620	2242	622	2080/2040/2025-1990
65	1645	2220	575	2095/2055/2030/2025/2010
H-C≡C-H-Komplex	1402,5	1973,8	571,3	2098/2059/2034/2028/2016

4.3.2 ^{13}C-NMR-Untersuchung

Die ^{13}C-NMR-Spektren der Komplexe 62 - 65 konnten erst nach Zugabe einer 0,07 molaren $Cr(acac)_3$-Lösung (Relaxationsreagens) vernünftig gemessen werden. ^{13}C-Kerne, die an ^{59}Co-Kerne gebunden sind, relaxieren nämlich extrem schwer, sodaß ohne Relaxationsreagens so gut wie kein Signal für diese Kerne gefunden wird [57]. Ein weiteres Phänomen ist die besonders breite Absorption der Carbonylkohlenstoffe bei etwa 200 ppm, für die der Kernquadrupol ^{59}Co ($I = \frac{7}{2}$) verantwortlich ist. Das Kopplungsmuster (^{59}Co-^{13}C) kann allerdings erst bei hohen Temperaturen aufgelöst werden, da dann die Kernquadrupol-Relaxation langsam genug ist [58]. Leider liegen diese Temperaturen meist höher als der Zersetzungspunkt dieser Komplexe. Beim Abkühlen nimmt die Relaxation des ^{59}Co-Kerns so stark zu, daß nur noch ein scharfes Signal zu beobachten ist (^{59}Co-^{13}C-Kopplung fehlt). Cobaltkomplexe von symmetrischen Alkinen sollten jedoch zwei CO-Signale im Flächenverhältnis 2:1 zeigen. Da nur ein Signal gefunden wird, muß ein schneller intramolekularer CO-Austausch stattfinden [61]. Nur Komplexe von Alkinen mit stark ziehenden Substituenten, wie CF_3 oder $COOCH_3$ haben eine so hohe Aktivierungsenergie für diesen dynamischen Prozeß, daß Koaleszenzpunkte (T_C= -101°C bzw. -87°C)[61] gefunden werden und die beim weiteren Abkühlen erwartungsgemäß zwei Signale mit 2:1-Intensitäten zeigen. Die Koaleszenztemperatur für Komplexe von Alkinen ohne

ziehende Gruppen muß erheblich unter -100°C liegen [59,61]. Besonders interessant ist die chemische Verschiebung der C≡C-Gruppe im komplexierten Fall (s. Tab.10); sie weicht nur wenig von der im freien Acetylen ab. Durch die Komplexbildung wird die Bindungsordnung der C≡C-Dreifachbindung herabgesetzt und dadurch eine Tieffeldverschiebung induziert, die jedoch durch den vom Schweratomeffekt bewirkten Hochfeldschift kompensiert wird. Dieser Befund entspricht dem in Kap. 4.3.1 beschriebenen Bindungsmodell, das von einer Elektronenverschiebung vom Acetylen zum Co-Atom und einem Elektronenfluß vom Co-Atom zum Acetylen ausgeht. Näherungsweise führt dies zu einem Ladungsdichteausgleich.

Tab.10: ^{13}C-NMR-Spektren der Komplexe 62-65 und 67, 68 gelöst in 0,07M $Cr(acac)_3$-$CDCl_3$-Lösung. Alle ppm-Werte sind auf TMS bezogen.

Komplex	CO	C≡C	CH=CH	CH_2-Gruppen
62	199,7	98,7		35,6 26,4 26,0
63	201,1	101,8 88,8	134,1 129,4	34,0 29,2 27,6 27,0
64	200,1	98,7		34,2 30,0 26,4 26,1 26,0
65	199,9	97,7 87,1	135,3 127,8	33,5 31,4 30,5 29,3 27,7 25,3 22,5 21,1
$H_3C-C\equiv C-CH_3$ $Co_2(CO)_6$ 67 [61]	200,9	94,4		
$Ph-C\equiv C-Ph$ $Co_2(CO)_6$ 68 [61]	199,3	91,0		

4.3.3 Massenspektroskopische Untersuchung

Die Massenspektren der Komplexe 62 - 65 zeigen neben dem Molekülpeak Ionen, die durch sukzessive Abspaltung von CO-Gruppen aus dem Muttermolekül entstehen (s. Tab.11). Zu ähnlichen Ergebnissen kommt eine massenspektrometrische Untersuchung von acyclischen Alkin-Cobalthexacarbonyl-Komplexen [62].

Tab.11: Massenspektroskopischer Zerfall von 62-65. Alle Angaben rel.Int. in Prozent.

Komplex	62	63	64	65
M^+	10	25	1,4	5
- CO	67	61	5	11
-2CO	40	68	11	46
-3CO	93	4	16	39
-4CO	100	85	18	33
-5CO	98	66	7	43
-6CO	53	88	3	42

Die 100%-Peaks von 63, 64 und 65 haben die m/e-Werte 222 bzw. 43 bzw. 79.

4.3.4 Oxidativer Abbau der Cobalthexacarbonylkomplexe 63 und 65

Besonders interessant ist die Funktion der Dicobalthexacarbonyl-Einheit als Schutzgruppe [63]. Zahlreiche Synthesen sind ohne Zerstörung des Komplexes möglich.

Nach der Umsetzung kann das Alkin durch oxidativen Abbau mit $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ oder $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ in guter Ausbeute (>80%) freigesetzt werden.

Sehr vorteilhaft wäre die Möglichkeit, die stabilen Cobalthexacarbonyl-Komplexe von stark gespannten Cycloalkinen als "Konserve" zu benutzen und diese im Bedarfsfall unter milden oxidativen Bedingungen zum Alkin zu zersetzen. Die Regeneration des ungespannten Cyclododecen-3-ins aus seinem Cobaltkomplex 65 gelingt bei Raumtemperatur in 49% proz. Ausbeute. Das gleiche Verfahren auf den Cobaltkomplex des hochgespannten Cyclooctен-3-ins 63 angewandt, verläuft selbst bei -40°C unter Bildung polymerer Produkte. Wahrscheinlich befindet sich das Cycloocten-3-in 11 im Augenblick der Freisetzung in einem besonders reaktiven Medium, das die Polymerisation begünstigt.

5. SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER CYCLOOCTENINE

5.1 IR-Spektren

Die für Alkine charakteristische C≡C-Dreifachbindungsvalenzschwingung wird mit variabler Intensität üblicherweise im Bereich von 2100-2260 cm^{-1} (disubst. Alkine) im IR-Spektrum gefunden. Bei hochsymmetrischen Alkinen kann diese Bande sogar verschwinden. Streng IR-inaktiv ist nur die C≡C-Schwingung der Symmetriespezies Σ_g^+ in der Punktgruppe $D_{\infty h}$. Daher beobachtet man allgemein bei Cycloalkinen in diesem Bereich eine oder meist zwei Banden, wenn auch z.T. mit geringer Intensität. Erheblich intensiver erscheint diese Schwingung im Raman-Spektrum, da die C≡C-Bindung gut polarisierbar ist. Das Auftreten von mehreren Banden im IR- und Raman-Spektrum hat wahrscheinlich eine Resonanz der C≡C-Frequenz mit einem Oberton der Skelett-C-C-Streckschwingung bei ≈1125 cm^{-1} [64] oder eine Fermiresonanz mit einer Kombinationsschwingung als Ursache [65].
In Tabelle 12 sind die IR- und Raman-Daten der Cyclooctenine 11-13 und von Cyclooctin 69 aufgeführt.
Im Gegensatz zu C=C-Doppelbindungsschwingungen wird die C≡C-Dreifachbindungsschwingungsfrequenz durch eine Konjugation mit einer olefinischen oder acetylenischen Bindung kaum beeinflußt [66]. Diese Tatsache ist sehr bedeutsam für 11, da in Kapitel 7.2 versucht

wird,einen quantitativen Zusammenhang zwischen der C≡C-Valenzschwingungsfrequenz und den Bindungswinkeln an der Dreifachbindung herzustellen.
Die C=C-Doppelbindungsvalenzfrequenz liegt bei 12 im Bereich einer normalen isolierten Doppelbindung, während wegen der vorstellbaren Konjugation mit der Dreifachbindung bei 11 eigentlich eine erheblich niederere Frequenz ($\approx$1600 cm^{-1}) resultieren sollte. Vermutlich findet aus geometrischen Gründen eine schlechte Überlappung der π-Orbitale statt, so daß eine Konjugation zumindest teilweise unterbleibt.

Tab.12: IR- und Raman-Daten der Cyclooctenine 11-13 und von Cyclooctin 69 in cm^{-1}.

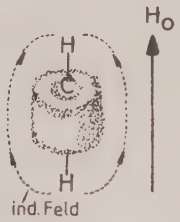
Verb.	C-H-Valenz.	C≡C-Valenz.	C=C-Valenz.	CH_2-Def.	Phase	Lit.
69		2260/2206			CCl_4	67
11	2940/2860	- /2180 R:- /2180,5	1650	1450	rein $CDCl_3$	
12	2960/2880	2280/2220 R:- /2212	1635	1452	rein $CDCl_3$	
13	2960/2950/ 2875			1448	Gasph.	47

5.2 ^{1}H-NMR-Spektren

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Cyclooctenine 11-13 liefern wertvolle Informationen über die Geometrie und die Beweglichkeit der Ringe.

Die C≡C-Dreifachbindung zeichnet sich durch einen diamagnetischen Anisotropieeffekt aus, der achsennahe Protonen nach hohem Feld verschiebt (s. Abb.45).

Abb.45

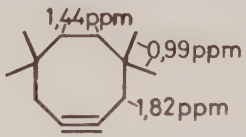


Nach A. Krebs [24] nimmt bei cyclischen Acetylenen dieser Abschirmungseffekt für die α-Protonen im Vergleich zu linearen Alkinen geringfügig zu (≈0,3 ppm). Für über der Dreifachbindung liegende Protonen wird aus theoretischen Berechnungen eine leichte Tieffeldverschiebung angenommen [68].

Das ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz) von Cyclooctin 69 zeigt nur ein Überlagerungsspektrum aller Protonen im Bereich von 1,2 - 2,35 ppm, wobei bei 2,1 und 1,65 ppm deutliche Maxima erscheinen. Wesentlich einfacher ist das Spektrum von 4,4,7,7- Tetramethylcyclooctin 70 [24].

Es werden nur drei Singuletts gefunden (s. Abb.46).

Abb.46



70

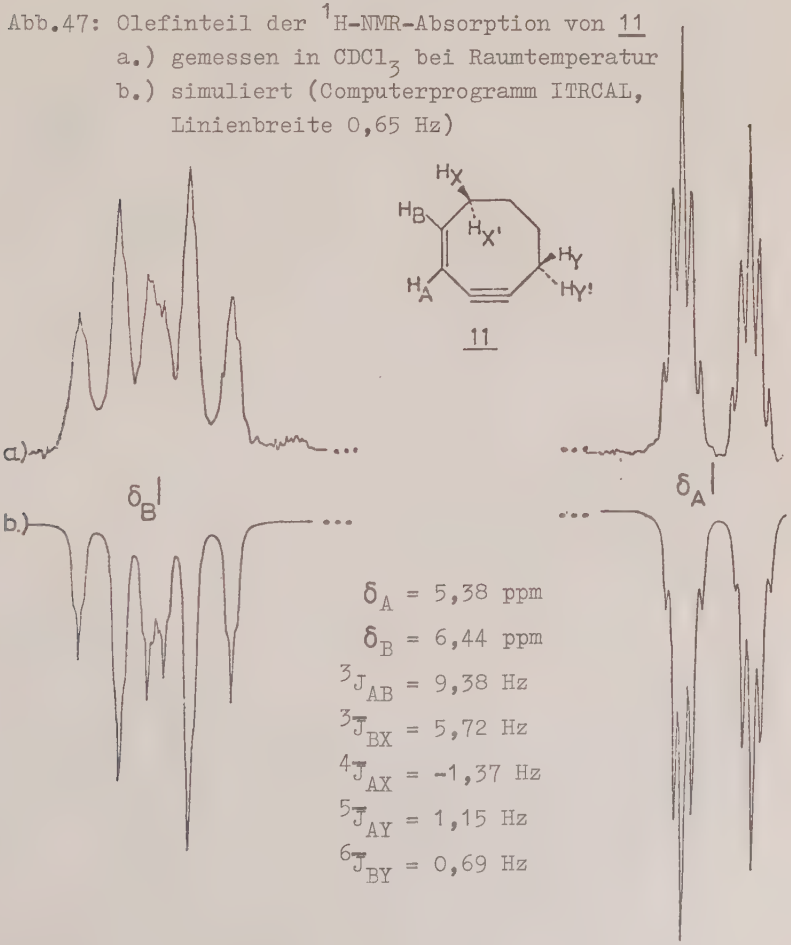
Das Molekül zeigt demnach bei Raumtemperatur eine im Sinne der NMR-Zeitskala schnelle Ringinversion. Aus Tieftemperatur-Messungen konnte die Koaleszenztemperatur bei 60 MHz zu -56°C und bei 220 MHz zu -30°C bestimmt werden. In Verbindung mit Linienabstandsmessungen und Verwendung der Näherungsmethode von Gutowsky und Holm [69] ergab sich eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^{\ddagger} \approx 50$ kJ/Mol. Der $\Delta G^{\ddagger}$-Wert für das unsubstituierte Cyclooctin 69 dürfte auf jeden Fall erheblich niedriger liegen, da die Methylgruppen in 70 zur Versteifung des Ringes beitragen.

5.2.1 ^{1}H-NMR-Spektrum von Cycloocten-3-in(11)

Aus dem Raumtemperatur-^{1}H-NMR-Spektrum von 11 kann ebenfalls auf eine schnelle Ringinversion geschlossen werden. Die beiden Olefinprotonen bilden den AB-Teil eines ABXX'YY'-Spinsystems (s. Abb.47). H_A liegt im Anisotropiekegel der Dreifachbindung und absorbiert daher bei höherem Feld. Die Computersimulation be-

stätigt die chemische Äquivalenz der geminalen Protonen $H_X/H_{X'}$ bzw. $H_Y/H_{Y'}$, zusätzlich durch das Auffinden von Durchschnittskopplungskonstanten $\overline{J}$:[$\frac{1}{2}(^3J_{BX}+^3J_{BX'})= {}^3\overline{J}_{BX}$; $\frac{1}{2}(^4J_{AX}+^4J_{AX'})= {}^4\overline{J}_{AX}$; $\frac{1}{2}(^5J_{AY}+^5J_{AY'})= {}^5\overline{J}_{AY}$; $\frac{1}{2}(^6J_{BY}+^6J_{BY'})= {}^6\overline{J}_{BY}$]. Die energetisch günstigste C_1-Konformation (vgl. Kap.5.5) geht dabei in ihr Enantiomeres über.

Abb.47: Olefinteil der ^{1}H-NMR-Absorption von 11
a.) gemessen in $CDCl_3$ bei Raumtemperatur
b.) simuliert (Computerprogramm ITRCAL, Linienbreite 0,65 Hz)



11

δ_A = 5,38 ppm
δ_B = 6,44 ppm
$^3J_{AB}$ = 9,38 Hz
$^3\overline{J}_{BX}$ = 5,72 Hz
$^4\overline{J}_{AX}$ = -1,37 Hz
$^5\overline{J}_{AY}$ = 1,15 Hz
$^6\overline{J}_{BY}$ = 0,69 Hz

Die Übereinstimmung des simulierten Spektrums mit dem experimentell gemessenen ist bei H_A besonders hoch, im H_B-Teil des experimentellen Spektrums sind noch Fernkopplungen angedeutet. Das Computerprogramm ITRCAL erlaubt aber lediglich die Behandlung von maximal sechs Spins, sodaß eine weitere Verbesserung nicht mehr möglich war.

Der experimentelle Nachweis für das Vorliegen einer schnellen Ringinversion bei Raumtemperatur gelingt durch eine Tieftemperaturmessung. Beim Abkühlen wird die Austauschfrequenz geringer und bei -50°C beobachtet man im Bereich der gesättigten Protonen (1,44-2,63 ppm) ein Verschmelzen der Signale (Koaleszenz). Bei -70°C ist die Ringinversion so weit eingefroren, daß wieder scharfe Absorptionssignale beobachtet werden (s. Abb.48). Bei -70°C verschwindet das Multiplett mit dem Zentrum bei 1,61 ppm (+30°C), dafür erscheinen symmetrisch dazu im Abstand von 40 Hz komplexe Signalgruppen, die von den eingefrorenen Konformeren stammen.

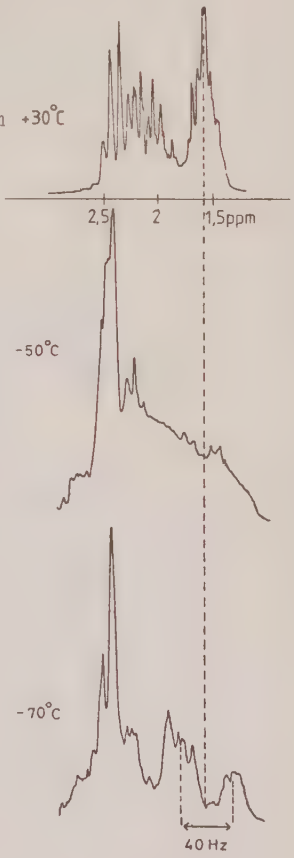


Abb.48: ^{1}H-NMR-Temperaturmessung von 11 in $CDCl_3$ gelöst. Bei -70°C in $CDCl_3/CCl_4$ 1:1. δ-Werte auf TMS bezogen.

Zur groben Abschätzung der Energiebarriere für den Inversionsprozeß kann Gleichung 1 angewandt werden. Wie in diesem Fall gegeben, gilt sie nur wenn $\Delta\delta$ groß gegenüber den Kopplungskonstanten ist.

Gleichung 1:

$$\Delta G^{\neq}(T_C) = 19{,}1 \cdot T_C \cdot (9{,}97 + \log T_C - \log \Delta\delta)\ \text{J/Mol}$$

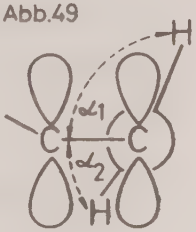
Mit $\Delta\delta$ = 40Hz und T_C = 223°K erhält man nach Gleichung 1 $\Delta G^{\neq}(223^{\circ}K)$ = 45,6 kJ/Mol für 11.

In Kap.6.1 wird das Ergebnis einer quantenmechanischen Strukturbestimmung von 11 nach MINDO/2 erläutert. Die berechnete Struktur läßt sich anhand von Kopplungskonstanten, in denen implizit Diederwinkel enthalten sind, überprüfen. Die Vinylkopplungskonstanten lassen sich nach den von Garbisch [70] aufgestellten semiempirischen Gleichungen (s. Gleichung 2) berechnen, wenn die Diederwinkel α_1 und α_2 (s. Abb.49) eingesetzt werden. Man erhält dann die Kopplungskonstanten $^3J_{BX}$ und $^3J_{BX'}$.

Gleichung 2:

$$^3J = \begin{cases} 6{,}6\cos^2\alpha + 2{,}6\sin^2\alpha & (0^{\circ} \leq \alpha \leq 90^{\circ}) \\ 11{,}6\cos^2\alpha + 2{,}6\sin^2\alpha & (90^{\circ} \leq \alpha \leq 180^{\circ}) \end{cases}$$

Abb.49

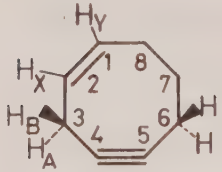


Im Falle einer schnellen Ringinversion findet ein Austausch der Positionen von H_X und $H_{X'}$ statt. Die experimentell gemessene Kopplungskonstante $^3\bar{J}_{BX}$ entspricht also dem Durchschnittswert von $^3J_{BX}$ und $^3J_{BX'}$. $^3\bar{J}_{BX}$ berechnet sich zu 5,87 Hz und weicht nur wenig vom experimentell ermittelten Wert ab (5,72 Hz).

5.2.2 ^{1}H-NMR-Spektrum von Cycloocten-4-in(12)

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 12 erhält man bei Raumtemperatur für die beiden chemisch äquivalenten Protonen (Ringinversion) an C-3 ein Dublett, in dem noch die allylische Kopplung zu dem Proton an C-1 und Fernkopplungen zu den Protonen an C-6 angedeutet sind (s. Abb.50).

Abb.50



12

$30^\circ C$: $\delta_A = \delta_B = 2{,}77$ ppm

$\frac{1}{2}(^3J_{AX} + {}^3J_{BX}) = 3{,}0$ Hz

Bei $-20^\circ C$ zeigt die Absorption bei 2,77 ppm den Koaleszenzpunkt (s. Abb.51). Bei $-60^\circ C$ ist die Ringinversion von 12 so langsam, daß man für die Protonen an C-3 den AB-Teil eines ABX-Systems mit zusätzlichen Fernkopplungen erkennt.

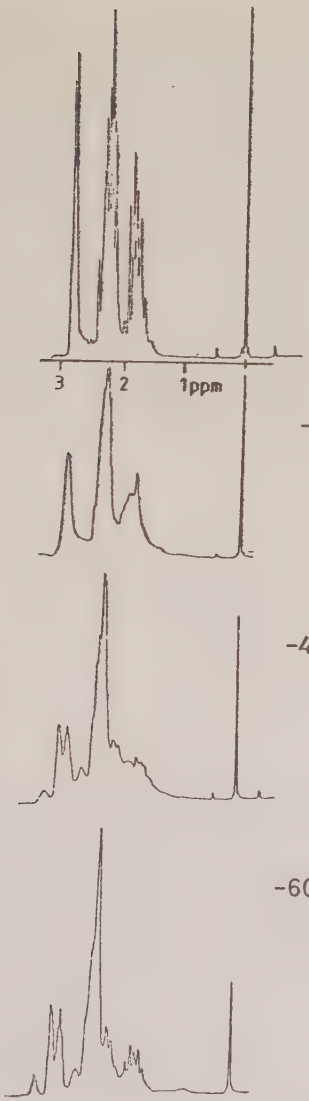


Abb.51: ^{1}H-NMR-Spektrum von Cycloocten-4-in 12 bei verschiedenen Temperaturen, gemessen in $CDCl_3$. δ-Werte sind auf TMS bezogen.

Bei -20°C (s. Abb.51) wird für die übrigen Signale noch keineswegs der Koaleszenzpunkt gefunden. Die CH_2-Gruppe (C-3) zeigt bei -40°C schon recht scharfe Signale, während die anderen CH_2-Gruppen erst in der Nähe ihres Koaleszenzpunktes sind. Dieser Vorgang deutet auf eine unterschiedliche Beweglichkeit der einzelnen Gruppen hin.

Zur Berechnung der Inversion (höchste Barriere!) bietet sich die Näherungsgleichung für den gekoppelten AB-Fall an (s. Gleichung 3) [71].

Gleichung 3:

$$\Delta G^{\ddagger} = -RT \ln \frac{h \pi}{kT\sqrt{2}} \sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 + 6J_{AB}^2}$$

Mit den Werten $\nu_A - \nu_B$ = 24 Hz, T = 253°K und J_{AB} = -19,2 Hz errechnet sich $\Delta G^{\ddagger}$(253°K) für 12 zu 52 kJ/Mol

Die aus der MINDO/2 Strukturbestimmung von 12 (s. Kap.6) gewonnenen Winkel α_1 = 64,9° und α_2 = 34,5° ermöglichen mit Hilfe von Gleichung 2 die Berechnung von $^3\bar{J}_{AX/BX}$. Man erhält für $^3\bar{J}_{AX/BX}$ = 4,3Hz. Experimentell werden nur 3,0Hz gefunden.

5.2.3 ^{1}H-NMR-Spektrum von Cycloocten-5-in(13)

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von Cycloocten-5-in 13 zeigt drei komplexe Multipletts bei Raumtemperatur. Die Olefinprotonen absorbieren bei 5,84 ppm, die Allylprotonen bei 2,56 ppm und die vier Protonen in α-Stellung zur Dreifachbindung bei 2,15 ppm. Nahezu identische Werte finden J.Wirz und W.Leupin [47], die den Olefinteil mit Hilfe einer Computersimulation als XX'-Teil eines $A_2XX'A_2'$-Systems identifizieren (s. Abb.52).

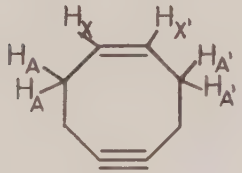


Abb.52 13

$^3J_{AX} = {}^3J_{A'X'}$	= 8,0 Hz
$^3J_{XX'}$	= 11,2 Hz
$^4J_{AX'} = {}^3J_{A'X}$	= -0,8 Hz

Die aus der MINDO/2 Strukturbestimmung von 13 (s. Kap.6) gewonnenen Winkel $\alpha_1 = 70^\circ$ und $\alpha_2 = 176^\circ$ ermöglichen mit Hilfe von Gleichung 2 die Berechnung von $^3J_{AX} = {}^3J_{A'X'}$. Man erhält für $^3J_{AX} = {}^3J_{A'X'} = 7,3$ Hz (experimentell 8,0 Hz). Eine etwas bessere Übereinstimmung erhalten J.Wirz und W. Leupin mit $\alpha_1 = 55^\circ$ und $\alpha_2 = 175^\circ$ (7,7 Hz), die diese Daten aus einer Geometrieoptimierung von 13 unter Durchführung einer Allinger-Kraftfeldrechnung erhielten.

Die bei Raumtemperatur im Sinne der NMR-Zeitskala schnelle Ringinversion verlangsamt sich beim Abkühlen. Bei -60°C wird der Koaleszenzpunkt für das Signal bei 2,6 ppm gefunden. W. Leupin und J. Wirz [47] bestimmten eine freie Aktivierungsenthalpie für diesen Inversionsprozeß von $\Delta G^{\neq}$ (210°K) = 42 kJ/Mol. Das Signal bei 2,2 ppm bleibt bei dieser Temperatur noch ziemlich scharf und deutet somit auf eine "lokale" Bewegung mit niedrigerer Barriere hin (wahrscheinlich ist der CH_2-CH=CH-CH_2-Teil beweglicher als der CH_2-C≡C-CH_2-Teil).

Zweifellos sind die berechneten freien Aktivierungsenergien nicht so exakt wie die Bestimmung mittels einer Linienformanalyse, doch sind sie für den Vergleich untereinander genau genug (s. Tab.13).

Tab.13

Verbg.	70	11	12	13
T_C(80MHz)	- 56°C	- 50°C	- 20°C	- 60°C
$\Delta G^{\neq}$ ($\frac{kJ}{Mol}$)	≈50	≈46	≈52	≈42

Besonders auffällig sind die relativ hohen $\Delta G^{\ddagger}$-Werte der Verbindungen 70 und 12, die andererseits aber die am wenigsten gespannten Alkine dieser Reihe sind (s. Kap.7.1). Bei 70 verursacht der Ersatz von 4 H-Atomen durch vier Methylgruppen eine Erhöhung der Torsionsbarrieren, was eine Versteifung des Ringes zur Folge hat [72]. Bei 3 ist die CH_2-Gruppe (C-3), wie an Dreidingmodellen leicht zu sehen, durch die Nachbarschaft der Doppel- und Dreifachbindung stark in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt.
Für die höchste Inversionsbarriere ist also nicht in erster Linie die Ringspannung, die sich in erster Näherung auf alle CH_2-Gruppen gleich verteilt, sondern die Gruppe(n), die am meisten an ihrer Bewegungsmöglichkeit behindert ist (sind), verantwortlich.

5.3 ^{13}C-NMR-Spektren

Die Acetylenkohlenstoffe von ungespannten disubstituierten Alkinen zeigen im ^{13}C-NMR-Spektrum eine charakteristische chemische Verschiebung zwischen 70 und 85 ppm. Gespannte Cycloalkine absorbieren bei tieferem Feld und zwar ist der Effekt, wie A. Krebs und H. Kimling [27] zeigen konnten um so größer, je gespannter das Alkin bzw. die Winkelabweichung an CH_2-C≡C ist. Ausführlicher wird auf diesen Effekt in Kap. 7.3 eingegangen.

Die Tabelle 14 zeigt die ^{13}C-Daten der Cyclooctenine 11-13 und von Cyclooctin 69.

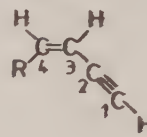
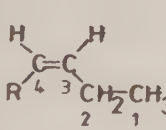
Tab.14	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
69	94,4	94,4	20,8	34,5 / 29,7		29,7 / 34,5		20,8
11	114,5	94,5	111,8	149,1	35,5	32,9 / 25,3		21,6
12	96,0 / 95,8		20,2 oder 20,0	133,1/129,8		26,9 / 26,8		20,0 oder 20,2
13*	100,4	100,4	19,2	30,8	131,4	131,4	30,8	19,2

*: ^{13}C-Daten von Lit. 47.

Die Zuordnung der ^{13}C-Signale erfolgte z.T. durch Off-Resonanz, vollgekoppelte und selektiv-protonenentkoppelte ^{13}C-NMR-Spektren. Nur bei Verbindung 11 wurden zur zusätzlichen Absicherung Vergleichsverbindungen zu Hilfe genommen.

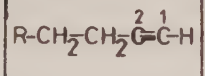
Den Verbindungen 11-13 und 69 ist ein Hochfeldsignal zwischen 19 und 22 ppm gemeinsam. Es handelt sich um α zur Dreifachbindung liegende Kohlenstoffe, die im Vergleich zum gesättigten Kohlenstoff (Cyclooctan, 26,75 ppm [73]), wegen des Anisotropieeffekts der Dreifachbindung eine verstärkte Abschirmung erfahren [74].

Dieser Effekt macht sich auch dann bemerkbar, wenn sich in α-Stellung sp^2-hybridisierte Kohlenstoffe befinden [75-77], wie z.B. bei 11. Die Größe dieses Effekts verdeutlicht ein Vergleich verschieden substituierter Alkenine (s. Tab.15a) mit den entsprechenden Alkenen (s. Tab.15b).

Tab.15a		C-1	C-2	C-3	C-4	Lit
	R=H	80,0	82,8	117,3	129,2	75
	$R=CH_3$	82,1	80,3	109,4	140,3	76
	$R=CH_2CH_3$	81,2	80,4	107,3	147,6	76
	$R=CH_2CH_2CH_3$	81,3	80,5	108,3	145,8	76
	R=H			140,5	113,5	78
	$R=CH_3$			132,4	122,8	79
	$R=CH_2CH_3$			131,0	131,0	79
	$R=CH_2CH_2CH_3$			131,9	129,2	79
Tab.15b						

Das Signal von Kohlenstoff C-3 der Alkenine ist immer im Vergleich zu den Alkenen um 23-24 ppm hochfeld- und das von C-4 um etwa 16-18 ppm tieffeldverschoben. Umgekehrt beeinflußt die olefinische Bindung auch die Verschiebung der Acetylenkohlenstoffe. Vergleicht man die chemische Verschiebung der sp-Kohlenstoffe bei Alkeninen (s. Tab.15a) mit der entsprechender Alkine (s. Tab.16), so zeigt sich, daß die olefinische Bindung auf das β-ständige Acetylenatom (C-1) einen Tieffeldschift von 12-14 ppm ausübt, und das α-ständige Acetylenatom (C-2) kaum beeinflußt wird. Die Ladungsver-

teilung kann demnach so beschrieben werden: $\overset{+\delta\ -\delta\ (\delta-)\delta+}{C=C-C\equiv C-}$

Tab.16		C-1	C-2	Lit.
	R=H	68,2	85,9	74b
	$R=CH_3$	68,2	83,6	74b
	$R=CH_2CH_3$	68,6	86,3	74b
	$R=CH_2CH_2CH_3$	68,6	84,1	74b

Die Zuordnung der ^{13}C-Signale der olefinischen und acetylenischen Kohlenstoffe von 11 gelingt problemlos, wenn die o.g. Effekte berücksichtigt werden. Als Bezugsverbindungen bieten sich Cyclooctin 69 und cis-Cycloocten 71 an (s. Tab.17).

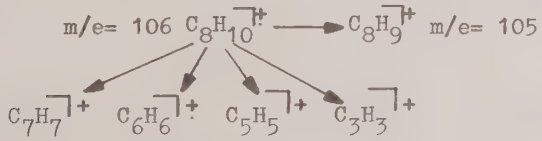
Tab.17	C-1	C-2	C-3	C-4
69	94,4	94,4		
71			129,2	129,2
11	114,5	94,5	111,8	149,1

Die gleiche Zuordnung der Acetylenkohlenstoffe erhält man mit einem Experiment, bei dem die Wasserstoffatome der zur Dreifachbindung α-ständigen CH_2-Gruppe selektiv entkoppelt werden. Da sich der Kern-Overhauser-Effekt dadurch fast nur noch auf den nachbarständigen Acetylenkohlenstoff auswirken kann, muß der andere Alkin-Kohlenstoff, der schlechter relaxieren kann, eine Absorption mit geringerer Signalfläche erzeugen. Bei der Messung zeigt sich, daß das Integral des Hochfeld-Acetylensignals relativ zum Tieffeldsignal beträchtlich abnimmt.

5.4 Massenspektren

Die massenspektroskopisch untersuchten Cyclooctenine 11-13 zerfallen recht ähnlich. Die Massenspektren zeigen den Molekülpeak $M^{\cdot+}$ bei m/e = 106 und den $M\text{-}H^+$-Peak bei m/e = 105. Der weitere Zerfall liefert hauptsächlich cyclische Kationen, wie sie besonders beim Zerfall von Aromaten gefunden werden (s. Abb.53).
In Analogie zu den aromatischen Systemen besitzen 11-13 ebenfalls 6 π-Elektronen.

Abb.53



Der Vergleich der Massenspektren von 11-13 ergibt folgendes:

11: Im Massenspektrum von 11 ist der höchste Peak bei m/e = 78 zu finden. Die konjugierte Anordnung der π-Bindungen begünstigt wohl die Ausbildung eines Sechsringaromaten.

12: Im Massenspektrum von 12 ist der $M-\overline{H}^{+}$-Peak höher als der $\overline{M}^{+\cdot}$-Peak. Vermutlich findet besonders leicht eine elektronenstoßinduzierte H-Abstraktion aus der CH_2-Gruppe, die der Doppel- und Dreifachbindung benachbart ist, statt.

13: Das Besondere am Massenspektrum von 13 ist die hohe Intensität von m/e = 52 (85%)$\left[\overline{C_4H_4}^{+\cdot}\right]$. Das Fragment entsteht evtl. durch zweifachen Bruch des Moleküls.

6. QUANTENMECHANISCHE BERECHNUNG (MINDO/2) DER ENERGIEÄRMSTEN KONFORMATIONEN VON CYCLOOCTIN UND DEN CYCLOOCTENINEN

MINDO/2 von Dewar [80] entwickelt, gehört zu den semiempirischen Verfahren zur Berechnung von Molekülparametern. Dazu muß durch Variationsrechnung eine minimale Gesamtenergie des Valenzelektronensystems, gegeben durch eine Gesamtwellenfunktion, die aus einer Hartree-Fock-Lösung stammt, und in der die Molekülgeometrie implizit enthalten ist, berechnet werden. Um die Rechnung zu vereinfachen (ab initio ist sehr aufwendig) wird das Verfahren parametrisiert, d.h. bestimmte Algorithmen werden durch konkrete Ausdrücke ersetzt, die durch Auswertung vieler experimenteller Daten entstanden sind. In Verbindung mit der übrigen Rechnung können so Molekülgeometrien und Bindungsenergien und Standardbildungsenthalpien bestimmt werden.

Die Anwendung des MINDO/2-Verfahrens auf Cyclooctin 69 und die drei isomeren Cyclooctenine 11-13 führte zu den in Abb.54 - 57 gezeigten energieärmsten Konformationen[++].

[++] Besonders großen Dank bin ich Herrn H. Kolshorn für die Durchführung der MINDO/2-Rechnungen schuldig.

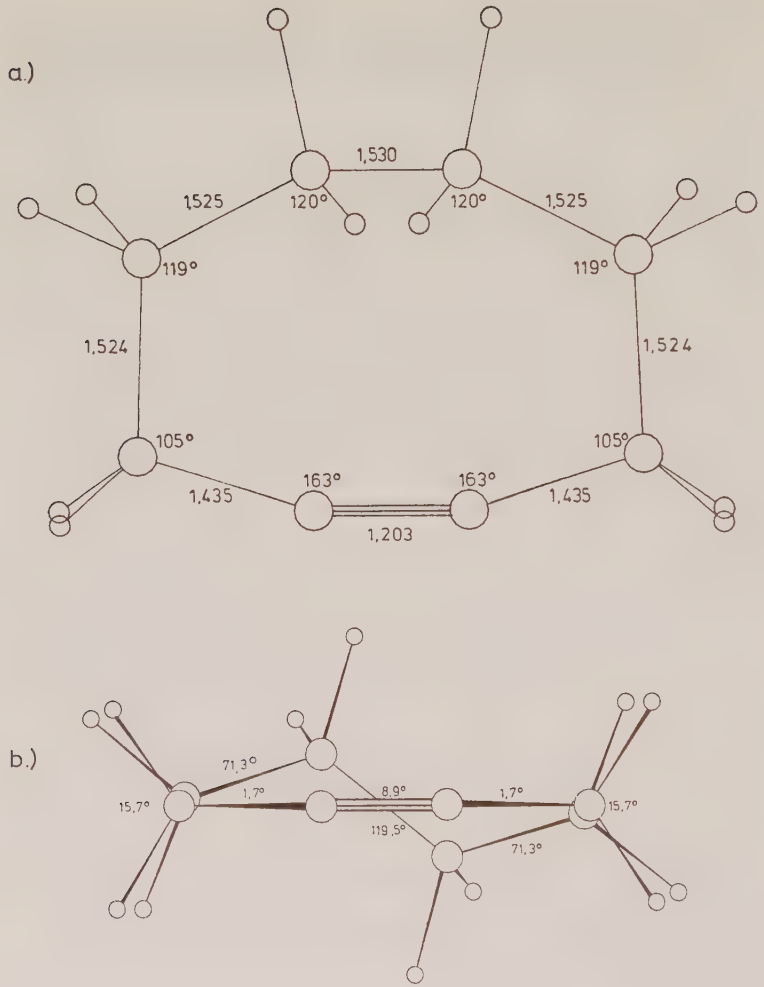


Abb.54: Stereoskopische Projektionen von Cyclooctin 69 mit den Molekülparametern nach MINDO/2. Das Molekül hat C_2-Symmetrie.

a.) Bindungslängen l_i und Bindungswinkel α_i

b.) Torsionswinkel θ_i

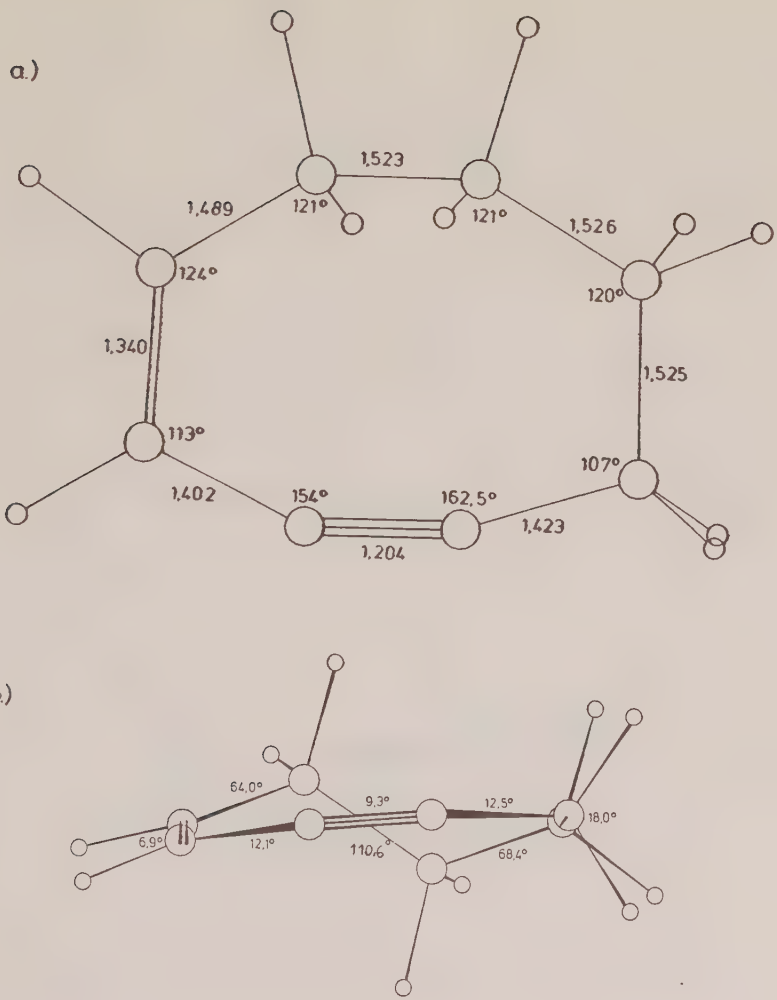


Abb.55: Stereoskopische Projektionen von Cycloocten-3-in 11 mit den Molekülparametern nach MINDO/2. Das Molekül hat C_1-Symmetrie.

a.) Bindungslängen l_i und Bindungswinkel α_i

b.) Torsionswinkel θ_i

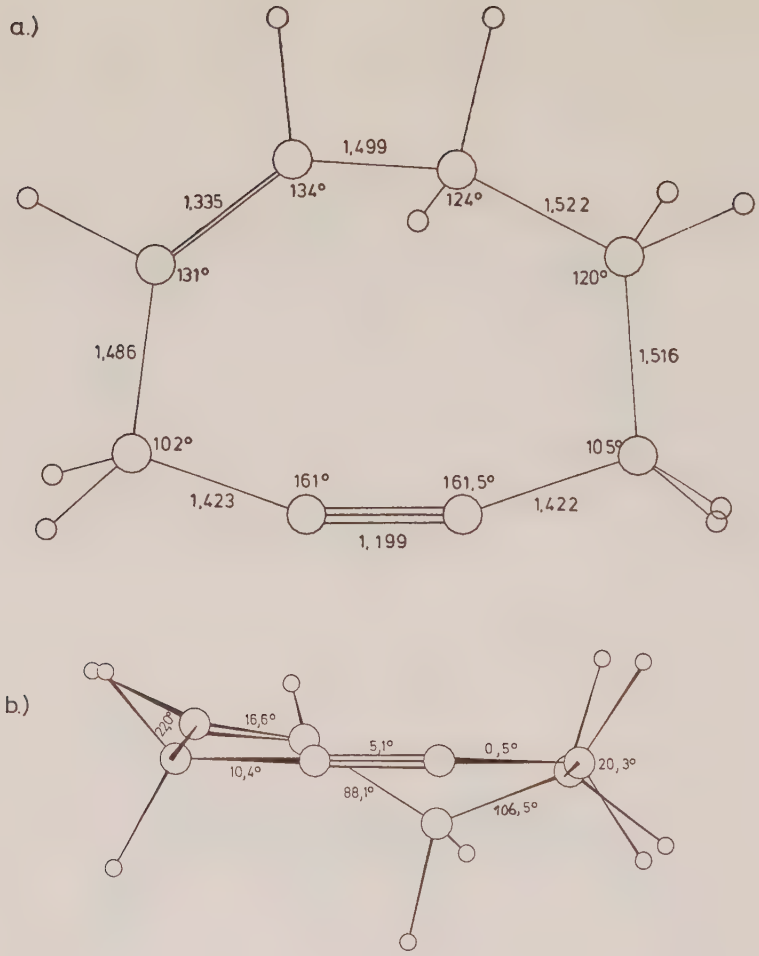


Abb.56: Stereoskopische Projektionen von Cycloocten-4-in 12 mit Molekülparametern nach MINDO/2. Das Molekül hat C_1-Symmetrie.

a.) Bindungslängen l_i und Bindungswinkel α_i

b.) Torsionswinkel θ_i

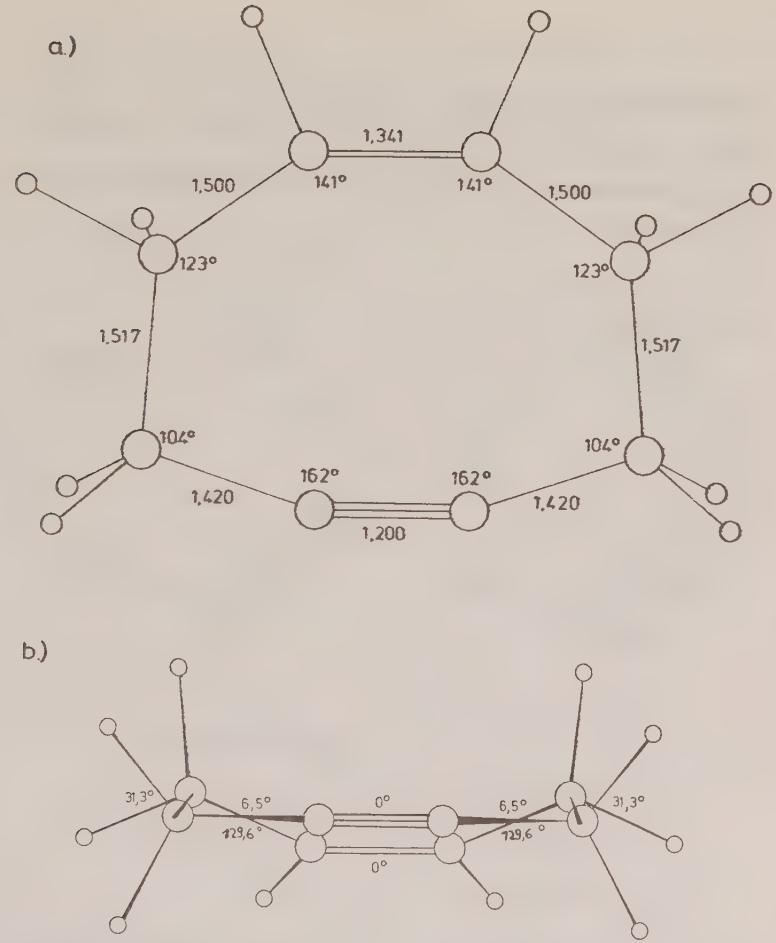


Abb.57: Stereoskopische Projektionen von Cycloocten-5-in 13 mit Molekülparametern nach MINDO/2. Das Molekül hat C_S-Symmetrie.

a.) Bindungslängen l_i und Bindungswinkel α_i

b.) Torsionswinkel θ_i

Die MINDO/2-Strukturdaten von Cyclooctin 69 (s. Abb.54) können direkt mit einer Elektronenbeugung [81] und mit einer Allinger-Kraftfeldrechnung [82] verglichen werden (s. Abb.58).

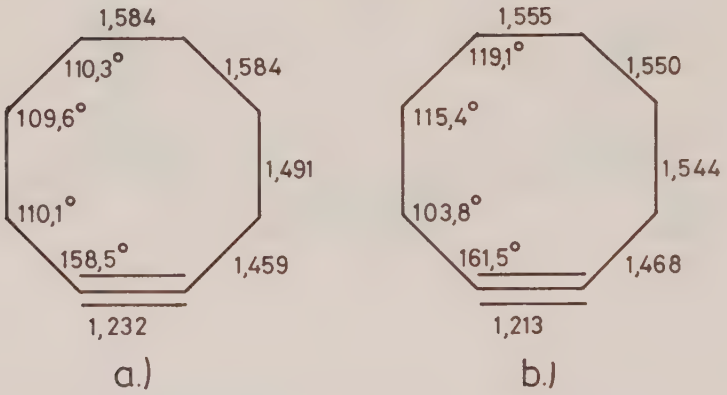


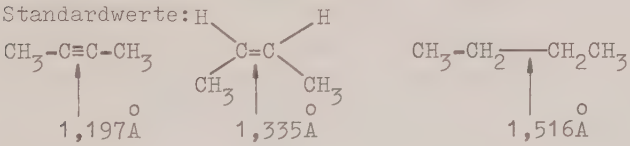
Abb.58: a.) Bindungsabstände und Bindungswinkel aus Elektronenbeugung.[81]

b.) Bindungsabstände und Bindungswinkel aus Allinger-Kraftfeldrechnung.[82]

Erhebliche Zweifel an der durch Elektronenbeugung bestimmten Struktur wurden laut [82], da die Autoren abnorme Bindungsabstände (normale Dreifachbindungslänge beträgt 1,21 Å), jedoch fast normale sp^3-Bindungswinkel fanden. Anzunehmen ist, daß eine Elektronenbeugung an einem solch großen und flexiblen Molekül bei der Auswertung der Radialverteilungsfunktion zu erheblichen Fehlergrenzen führt.

Allinger versteigt sich sogar zu der Ansicht, daß seine Strukturdaten aus der Kraftfeldrechnung besser mit der Wirklichkeit übereinstimmen, als die aus der Elektronenbeugung; doch ist auch die Allinger-Rechnung sehr kritisch zu bewerten. So werden dabei z.B. für die Winkeldeformationen an den sp-Kohlenstoffen und an den benachbarten sp^3-C-Atomen übereinstimmende Kraftkonstanten verwendet. Das widerspricht der allgemeinen Erfahrung, daß die 180°-Winkel wesentlich leichter deformiert werden als die Tetraederwinkel. Immerhin sind die durch MINDO/2 und die von Allinger bestimmten Strukturen recht ähnlich (max. Winkelabweichung 3,6°). Die Verzerrung der Bindungslängen bei Allinger ist sehr gering, bei der MINDO/2-Struktur ebenfalls - bezogen auf MINDO/2

Standardwerte:



Neben den MINDO/2-Rechnungen der drei Cyclooctenine 11-13 existiert nur noch eine Allinger-Kraftfeldrechnung [47] mit vollständiger Geometrieoptimierung von 13 (s. Abb.59).

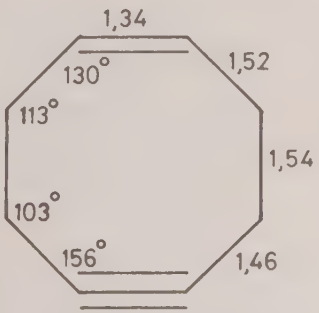


Abb.59: Bindungsabstände und Bindungswinkel von 13 [47].

Vergleicht man die MINDO/2-Struktur mit der nach Allinger berechneten, so fallen besonders die Unterschiede in den Bindungswinkeln auf (Differenzen zwischen 1° und 11°). Die Allinger-Rechnung findet eine größere Bindungswinkelabweichung (von 180°) an der Dreifachbindung (24°), als die MINDO/2-Rechnung (18°) (vgl. Abb.67 und Abb.59).

Ganz exakte Strukturdaten von 11-13 können allerdings nur Röntgenstrukturanalysen liefern. Die Schwierigkeit wird wohl in der Erzeugung geeigneter Einkristalle bei tiefen Temperaturen liegen.

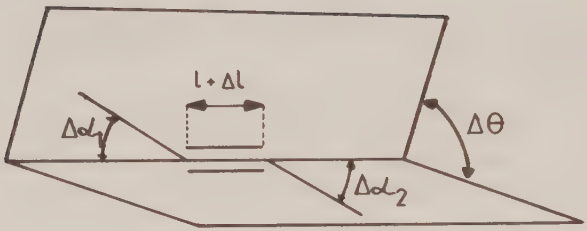
Die Angabe der Symmetriepunktgruppen der Cyclooctenine 11-13 und von Cyclooctin 69 bezieht sich auf die energieärmste Konformation. Da die innermolekulare Beweglichkeit bei Raumtemperatur jedoch so groß ist, daß eine Ringinversion stattfindet, wird de facto eine höhere Symmetrie zu beobachten sein.

7. RINGSPANNUNG - SPEKTROSKOPISCHE AUSWIRKUNGEN

Ein Molekül wird im allgemeinen als gespannt bezeichnet, wenn Bindungswinkel, Bindungslängen oder Torsionswinkel von ihren optimalen Werten abweichen. Fast immer sind mehrere Faktoren zusammen für das Auftreten von Spannung verantwortlich. Zwar ist es möglich die Gesamtspannung eines Moleküls zu bestimmen, doch bereitet es größte Schwierigkeiten, Angaben über die relative Verteilung dieser Destabilisierungsenergien zu erhalten.

Die lineare Anordnung von vier Kohlenstoffatomen beim Einbau einer C≡C-Dreifachbindung in einen carbocyclischen Ring ist erst vom Cyclodecin an aufwärts möglich. Beim Cyclononin und kleineren Ringen werden die Bindungslängen l_i und vor allem die Bindungswinkel α_i verzerrt. Zusätzlich muß man mit out-of-plane Deformationen rechnen, die durch Verzerrung von Doppel- und Dreifachbindungen entstehen, bei denen normalerweise die überlappenden p_π-Orbitale parallel orientiert sind und so zu einer ebenen bzw. linearen Geometrie führen. Die Abb.60 veranschaulicht dies an einer verzerrten Dreifachbindung. Δl_i, $\Delta \alpha_i$ und $\Delta \theta$ geben die Abweichung von Standard-Bindungslängen, Standard-Bindungswinkeln und von der idealen p_π-Überlappung an.

Abb.60



Natürlich werden auch durch die Wechselwirkung nichtdirektgebundener Atome Deformationen und damit zusätzliche Spannungsenergien induziert. Die Gesamtsumme aller Zusatzenergien ist die sterische Energie $E_{st.}$; sie gibt die Gesamtspannungsenergie an.

$$E_{st.} = f\ (\Delta l'_i, \Delta\alpha'_i, \Delta\theta'_i, \text{ nichtbindende WW'en})$$

Explizit bedeutet das, daß z.B. Cyclodecin eine sterische Energie $E_{st.} > 0$ hat daher auch keine 180°-Winkel an den sp-Kohlenstoffen aufweisen wird. Andrerseits verhält sich Cyclodecin aufgrund der chemischen Eigenschaften wie ein ungespanntes Alkin. Klammert man den Teil der Spannungsenergie aus, der von den Wechselwirkungen nichtgebundener Atome herrührt, erhält man die geometrische Ringspannung $E_{g.Sp.}$

$$E_{g.Sp.} = f\ (\Delta l_i, \Delta\alpha_i, \Delta\theta_i)$$

Diese Definition hat den Vorzug, daß sie nur dort von null verschieden ist, wo man aufgrund der chemischen Eigenschaften von gespannten Ringen reden kann - also z.B. bei Cyclooctin 69 oder bei trans-Cycloocten, aber nicht bei cis-Cycloocten 71 oder Cyclooctan. Die geometrische Ringspannung null läßt sich sofort anhand von "starren" Molekülmodellen, wie den Dreiding-Modellen, feststellen. Die Ermittlung von $E_{g.Sp.}$ geschieht durch Differenzbildung der berechneten Bildungsenthalpie, die eine fiktive Größe darstellt und das ungespannte Molekül repräsentiert und der experimentell ermittelten bzw. durch Kraftfeldrechnung oder quantenmechanisch bestimmten Bildungsenthalpie des realen Moleküls.

7.1 Berechnung der geometrischen Spannung von Cyclooctin (69) und den Cyclooctenineen (11-13)

In Abb.61 sind die Standard-Bildungswärmen ΔH_f von Cyclooctan, cis-Cycloocten, Cyclooctin und den Cyclooctenineen 11-13, die aus einer MINDO/2-Rechnung stammen, wiedergegeben. Als Bezugssystem wurde Cycloocten gewählt.

Der MINDO/2-Beitrag für die Hydrierung einer ungespannten Dreifachbindung zur Doppelbindung (2-Butin →cis 2-Buten) beträgt 120 kJ/Mol. Betrachtet man das System Cyclooctin→Cycloocten, so findet die

MINDO/2-Rechnung eine Hydrierwärme von 170,4 kJ/Mol (s.Abb.61). D.h. die geometrische Ringspannung von Cyclooctin beträgt 49,6 kJ/Mol. Dieser Wert steht im Einklang mit der experimentell aus der Hydrierwärme bestimmten Spannungsenergie (42,3 kJ/Mol) [28].

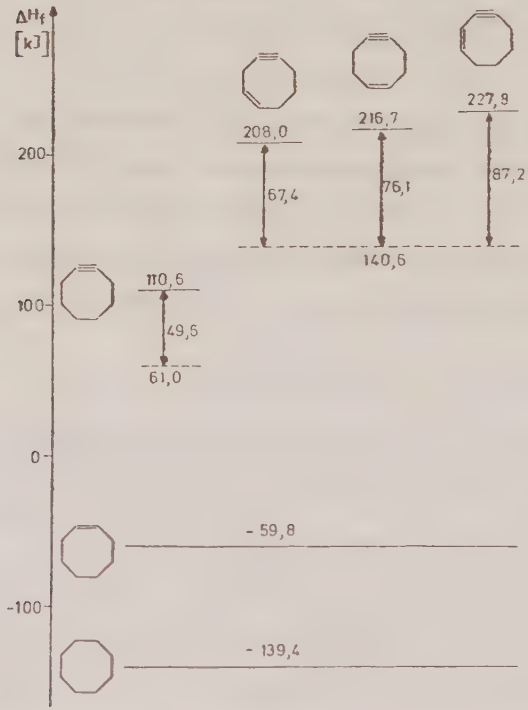


Abb.61: Bildungsenthalpien ΔH_f und geometrische Ringspannung von Cyclooctan, cis-Cycloocten, Cyclooctin und den cis-Cyclooctenineen 11-13.

Prinzipiell gleich verfährt man bei der Bestimmung der geometrischen Spannung der Cyclooctenine 11-13. Die Hydrierung der Dreifachbindung zur Doppelbindung sollte ebenfalls 120,8 kJ/Mol freisetzen und die Hydrierung der Doppelbindung 79,6 kJ/Mol (ΔH_f Cyclooocten - ΔH_f Cyclooctan). Da wiederum Cycloocten (ΔH_f= -59,8 kJ/Mol) das Referenzmolekül ist, sollten die (ungespannten) Cyclooctenine 11-13 eine Bildungswärme von ΔH_f = 140,6 kJ/Mol (120,8 + 79,6 - 59,8) haben. Nach MINDO/2 werden jedoch höhere Werte gefunden (s. Abb.61). Die Differenz der Bildungsenthalpien beträgt 67 - 87 kJ/Mol‡ und ist ein direktes Maß für die geometrische Spannung. Die gegenüber Cyclooctin erhöhte Ringspannung macht sich in einer erhöhten Reaktivität bemerkbar. Während Cyclooctin bei Raumtemperatur praktisch wochenlang stabil ist, beträgt die Halbwertszeit von reinem Cycloocten-3-in 11 am anderen Ende der Reihenfolge rund 4-5 Stunden.

Ganz charakteristisch kommt die Ringspannung in den spektroskopischen Eigenschaften zum Ausdruck [27,67]. Im folgenden wird versucht die früher rein qualitativen Betrachtungen zu quantifizieren.

---

‡ W. Leupin und J. Wirz [47] schätzen mit einer Allinger Kraftfeldrechnung die Gesamtspannungsenergie von 13 auf 75 ∓20 kJ/Mol.

7.2 Ringspannung - Auswirkung auf die IR-Spektren

Die charakteristische C≡C-Dreifachbindungsschwingung von Alkinen verschiebt sich im IR oder Raman (vgl. Kap.5.1) mit zunehmender Ringspannung in den langwelligen Bereich. Die Ringspannung bewirkt, wie oben diskutiert, eine starke Deformation der 180°-Winkel an den sp-Kohlenstoffatomen. Es bietet sich ein Modell an, das diesen Effekt als Hybridisierungsänderung in Richtung sp^2 interpretiert. Abb.62 gibt die Bindungsvorstellung eines ungespannten und eines gespannten Alkins wieder.

Abb.62

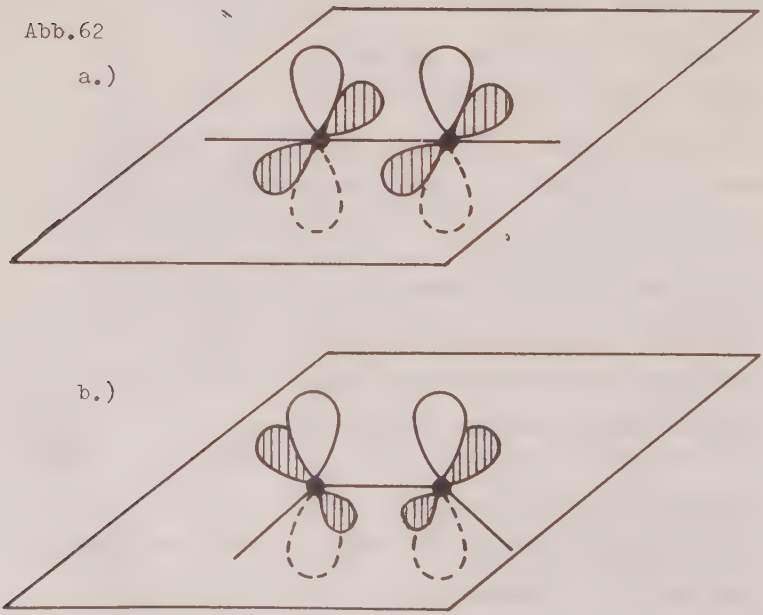


Abb.62: a.) C≡C-Dreifachbindung eines ungesp. Alkins
b.) C≡C-Bindung eines gespannten Alkins

Abb. 62b zeigt für den gespannten Fall, daß die p_π-Orbitale in der Ebene abgewinkelt werden; im ungespannten Fall liegen sie parallel zueinander. Zusätzlich ist noch eine Verdrillung der Orbitale möglich (Torsionswinkel $\neq 0$), was zur Auslenkung der Orbitale aus der Ebene führt. Je nach dem Grad der Abwinkelung und der Verdrillung wird die Bindung mehr oder weniger geschwächt. Im Extremfall, bei der Abwinkelung um 60°, könnten die vermutlich sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatome eine diradikalische oder dipolare Struktur annehmen (s. Abb.63).

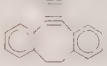
Abb.63

Für die Aufhebung der Entartung der p_π-Orbitale sprechen auch die Photoelektronenspektren gespannter Alkine (s. Kap.7.4).

Tab.18 gibt die Dreifachbindungs-Valenzschwingungen im IR und Raman von den bisher gemessenen Verbindungen mit den dazugehörigen Bindungswinkeln an der Dreifachbindung wieder.

Abb.64 zeigt eine lineare Korrelation zwischen den Wellenzahlen der Dreifachbindungs-Valenzschwingung und den Winkeln an den acetylenischen C-Atomen. (Bei unsymmetrischen Systemen ist ein gemittelter Winkel eingetragen).

Tab.18: C≡C-Valenzschwingungen bei Cycloalkinen

Verbindung		Wellenzahl (cm^{-1})	Methode (IR,Raman) /Medium	Lit.	Winkel an den acetylenischen C-Atomen (g: gemessen; b:berechnet)	Lit.
Cyclododecin	72	2285/2242	R/rein	d.A.	180°	d.A.
Cyclododecen-7-in	73	2290/2240	R	83	180°	
Cyclododecen-3-in	74	2220	IR/rein	d.A.		
Cyclodecin	75	2235	IR	9	171,6 (b)	82
4,4,7,7-Tetramethyl-cyclodecin	76	2295/2210	IR	12		
5,5,8,8-Tetramethyl-cyclodecin	77	2260/2190	IR	12		
Cyclononin	78	2230	IR	9	169,7 (b)	82
Cyclooctin	69	2260/2206	IR/CCl_4	67	159,5 (b) 161,5 (g) 162,7 (b)	87 90 d.A.
5-Chlor-cyclooctin	15c	2215	IR/rein	20		
5-Hydroxy-cyclooctin	15b	2260/2202	IR/rein	20		
5-Oxo-cyclocctin	15a	2260/2198	IR/rein	20		
4,4,7,7-Tetramethyl-cyclooctin	70	2230	IR	24		
Cycloocten-3-in	11	2180	IR/rein	d.A.	153,7/162,5 (b)	d.A.
		2180,5	R/$CDCl_3$	d.A.		
Cycloocten-4-in	12	2280/2220	IR/rein	d.A.	160,8/161,5 (b)	d.A.
1,5-Cyclooctadiin	16	2237/2175	IR/CCl_4	30	159 (g)	30
1,3-Cyclohexadien-5-in (Dehydrobenzol)	79	2085	IR/Argon-matrix	84	127,4 (b) 123 (b)	85 86
	80	2172/2145 2200/2170	IR R	27 27	145,8 (g)	87
	81	2190/2170 2210/2179/2158	IR/CCl_4 R/rein	25		
	82	2185/2150	IR/CCl_4	67		
	83	2225	IR	71		
	84	2160	IR/CCl_4	88		
	85	2170/2140	IR/CCl_4	67		
	86	2180	IR/KBr	89	155,8 (g)	90

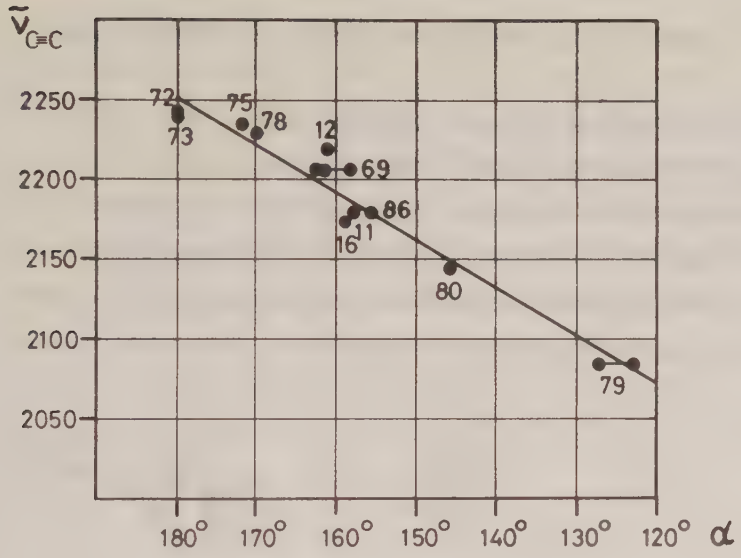


Abb.64: Korrelation der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ des Maximums der C≡C-Valenzschwingungsbanden mit der Größe der Bindungswinkel α an den acetylenischen C-Atomen für die Cycloalkine 11, 12, 16, 69, 72, 73, 75, 78, 79, 80 und 86. Die Geradendarstellung hat den Reg.-Koeffizienten 0,975.

Nicht unerwähnt bleiben soll, daß die Schwingungsfrequenzen natürlich auch von anderen Faktoren beeinflußt werden - wie z.B. von Nachbargruppen, von der Ausbildung einer Konjugation, etc.. Das ausschlaggebende Moment ist jedoch ganz offensichtlich die auf die Spannung zurückgehende Winkeldeformation, die eine Änderung der Bindungsordnung und damit die Erniedrigung der Kraftkonstante und der Wellenzahl zur Folge hat.

7.3 Ringspannung - Auswirkung auf die ^{13}C-NMR-Spektren

Eine besonders gute Sonde für die Ringspannung von Cycloalkinen stellt die ^{13}C-Spektroskopie dar. In Abb.65 sind die chemischen Verschiebungen von Cyclooctin 69 bzw. Cycloocten-3-in 11 mit den Daten der ungespannten Modellverbindungen Cyclododecin 72 und Cyclododecen-3-in 74 korreliert.

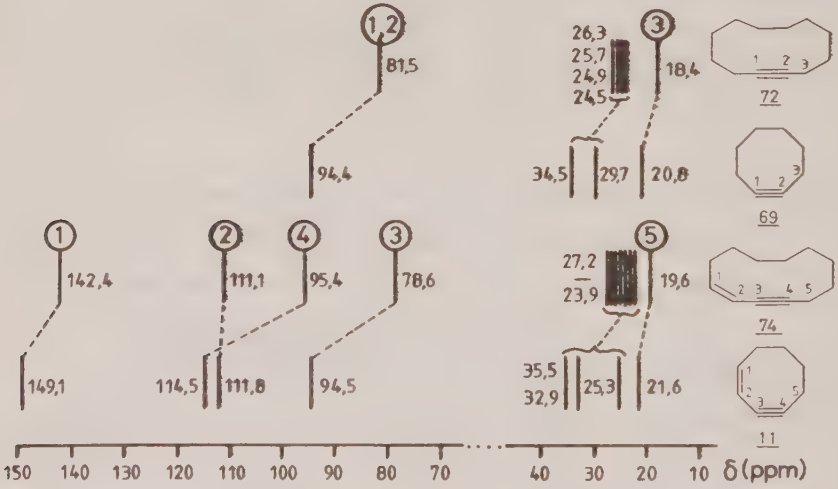
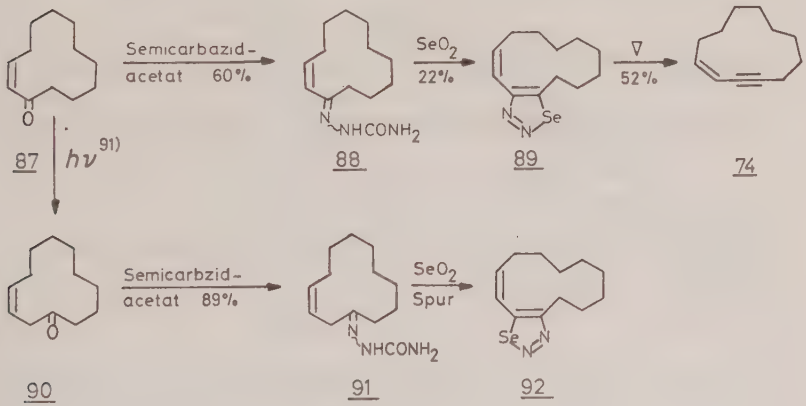


Abb.65 ^{13}C-Verschiebungen von Cyclododecin 72, Cyclooctin 69, Cyclododecen-3-in 74 und Cycloocten-3-in 11. (δ-Werte bez. auf TMS; in $CDCl_3$)

Man erkennt ausnahmslos die durch die Ringspannung induzierte Verschiebung der Signale zu tiefem Feld. Am markantesten ist der Effekt bei den acetylenischen Kohlenstoffatomen (s. Abb.65).

Cyclododecen-3-in 74 wurde wie folgt synthetisiert: Aus 2-Cyclododecenon 87 erhält man über das Semicarbazon das Selenadiazol 89, das thermisch gespalten wird (s. Abb.66). Der alternative Weg über das photochemisch erzeugte [91] homokonjugierte Enon 90 liefert zwar eine bessere Ausbeute an Semicarbazon, 91 reagiert jedoch mit Seleniger Säure unter Rückbildung von 90. Das Selenadiazol 92 entsteht massenspektroskopisch nachgewiesen nur in Spuren, so daß dieser Weg für präparative Zwecke ausscheidet.

Abb.66:



Vergleicht man die Absorptionen der sp^2-Kohlenstoffe in den Cycloalkenen: cis-Cyclododecen 93, cis-Cyclooctен 71 und den Dienen 94-96 mit den Absorptionen der sp-Kohlenstoffe in den entsprechenden Cycloalkinen:

Cyclododecin 72, Cyclooctin 69 und den Eninen 11-13, so findet man unterschiedliche Schiftdifferenzen (s. Tab.19). Und zwar wird die Differenz immer kleiner, je größer die geometrische Spannung des Moleküls wird.

Tab.19: Berechnung der ^{13}C-Schiftdifferenzen der sp^2-Kohlenstoffe von Cycloalkenen und der sp-Kohlenstoffe der entsprechenden Cycloalkine. (δ-Werte; bez. auf TMS)

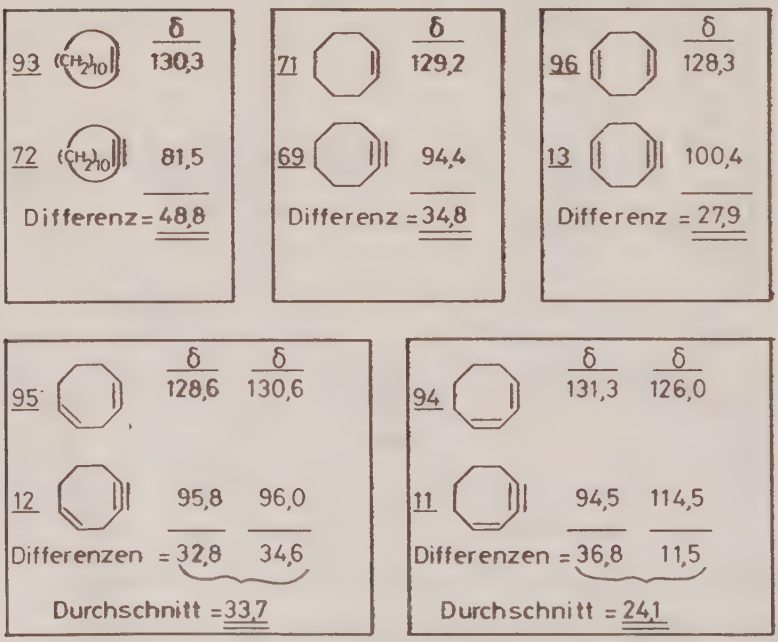


Abb.67 zeigt eine lineare Korrelation dieser Schiftdifferenzen mit der geometrischen Spannung (s. Kap. 7.1). Zukünftig kann die geometrische Spannung eines neusynthetisierten Cycloalkins anhand dieser Korrelation leicht abgeschätzt werden.

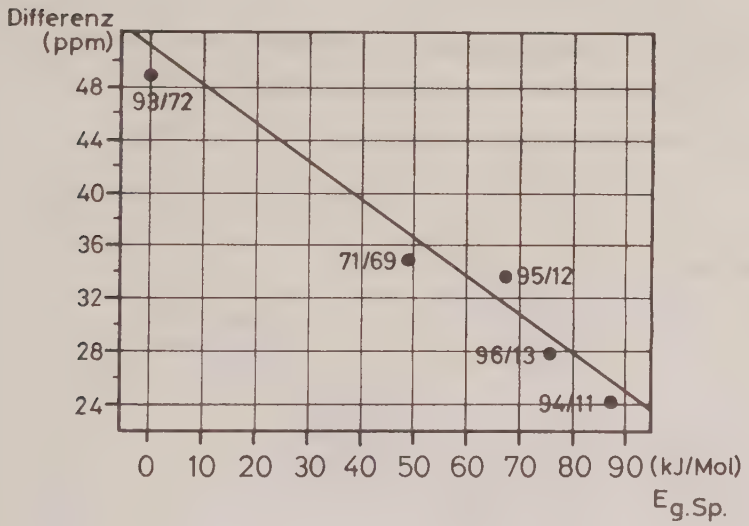
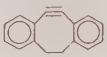


Abb.67: Schiftdifferenzen als Funktion der geometrischen Ringspannung (Bei unsymmetrischen Systemen ist der Mittelwert dieser Differenzen eingesetzt. Der Reg.-Koeffizient der Geradendarstellung beträgt 0,986).

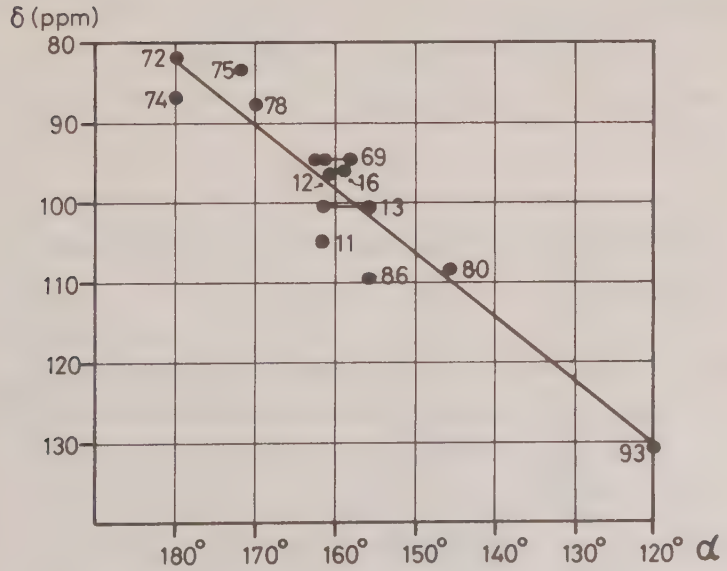
Um den Zusammenhang zwischen Ringspannung und ^{13}C-Verschiebung besser zu durchleuchten, liegt es nahe, wie bei der Schwingungsspektroskopie auf das Hybridisierungsmodell (vgl. Kap.7.2) zurückzugreifen.
In Tabelle 20 sind die chemischen Verschiebungen der acetylenischen Kohlenstoffe von den meisten bisher gemessenen Cycloalkinen aufgeführt.

Tab.20: ^{13}C-Verschiebungen der acetylenischen Kohlenstoffe (in $CDCl_3$; bez. auf TMS)

Verbindung		δ-Werte; in $CDCl_3$ gem.;bez. auf TMS	Lit.	Winkel an den acetylenischen C-Atomen (g:gemessen; b:berechnet)	Lit.
Cyclododecin	72	81,5	d.A.	∽180	d.A.
Cyclododecen-3-in	74	94,5/78,6	d.A.	∽180	d.A.
Cyclodecin	75	83,0	d.A.	171,6 (b)	82
Cyclononin	78	87,5	27	169,7 (b)	82
Cyclooctin	69	94,4	d.A.	158,5 (g) 161,5 (b) 162,7 (b)	81 82 d.A.
5-Acetoxycyclooctin	15d	94,1/93,5	d.A.		
5-Chlorcyclooctin	15c	95,2/93,3	29		
5-Hydroxycyclooctin	15b	94,7/94,3	29		
5-Oxocyclooctin	15a	94,1/91,9	29		
3,3,8,8-Tetramethyl-cyclooctin	93	97,6	27		
Cycloocten-3-in	11	114,5/94,5	d.A.	153,7/162,5 (b)	d.A.
Cycloocten-4-in	12	95,8/96,0	d.A.	160,8/161,5 (b)	d.A.
Cycloocten-5-in	13	100,4	47	156 (b) 161,8 (b)	47 d.A.
1,5-Cyclooctadiin	16	95,8	30	159 (b)	30
	85	111,6	67		
	86	109,3	92	155,8 (g)	90
	80	108,5	27	145,8 (g)	86

Trägt man die ^{13}C-Verschiebungswerte der acetylenischen Kohlenstoffe gegen die Bindungswinkel an diesen Zentren auf, so ergibt sich wiederum eine lineare Korrelation (s. Abb.68). Die Eckwerte sind dabei auch durch Cyclododecin 72 und Cyclododecen 93 gegeben, für die man bei ungestörter sp- bzw. sp^2-Hybridisierung 180°- bzw. 120°-Winkel annimmt.

Abb.68: Korrelation der ^{13}C-Verschiebungen mit den Bindungswinkeln an den acetylenischen C-Atomen. (Bei unsymmetrischen Systemen sind die Mittelwerte eingesetzt. Der Reg.-Koeffizient beträgt 0,963.)



Prinzipiell hängen die ^{13}C-Verschiebungen von einer Reihe von Faktoren ab. So werden in der Klasse der hier untersuchten Verbindungen Substituenten- und Konjugationseffekte gewiß eine Rolle spielen - der dominierende Term ist jedoch offensichtlich die Ringspannung, die zu einer Änderung der Hybridisierung führt.

Ein Hauptteil der geometrischen Ringspannung steckt in der Deformation der Bindungswinkel an den acetylenischen C-Atomen. Wie die Abbildungen 54 - 57 zeigen, hat man bei 69, 11, 12 und 13 für diese Winkel $\Delta\alpha_i$-Werte zwischen 17 und 26°. So ist es verständlich, daß die mit der Hybridisierungsänderung der sp-Kohlenstoffe einhergehende Änderung der ^{13}C-Verschiebungen nicht nur mit den Bindungswinkeln α, sondern auch mit der geometrischen Ringspannung selbst eine Korrelation zeigt.

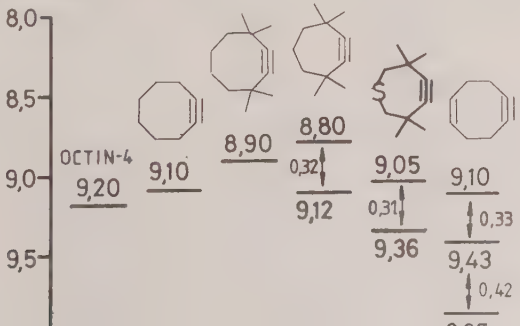
7.4 Ringspannung - Auswirkung auf die Photoelektronenspektren

Lineare Alkine haben entartete π-Orbitale, daher ist im PE-Spektrum nur ein Ionisationspotential zu sehen [94]. Nach Berechnungen [95] sollte sich die Energie des π-MO's der Dreifachbindung, das senkrecht auf der σ-Ebene steht, bei ansteigender Spannung kaum verändern (vorausgesetzt es tritt keine Torsion ein), hingegen sollte das in der σ-Ebene liegende π-MO energiereicher

werden. Aufspaltungen im PE-Spektrum unter 0,2eV können wegen der Schwingungsstruktur der Banden nicht aufgelöst werden. Da ein Zusammenhang zwischen Aufspaltung und Bindungswinkelabweichung besteht, kann auch das PE-Spektrum dazu dienen die Verzerrung der Bindungswinkel anzugeben.

Wie in Abb.69 gezeigt, wird bei Cyclooctin 69 bzw. 3,3,8,8-Tetramethylcyclooctin 93 keine Aufspaltung gefunden (<0,2eV) [95]. Die π-MO-Energie von 69 hat sich im Vergleich zu Octin-4 [94] nur leicht erhöht, noch energiereicher ist das π-MO von 93. Wie eine PE-Untersuchung zahlreicher linearer disubstituierter Alkine [94] zeigt, liegt die Energie der π-MO's um so höher, je stärker substituiert die Dreifachbindung ist (vgl. Dimethylacetylen: 9,562eV mit Di-tert.butylacetylen: 9,054eV) [94]. Erst bei den Cycloheptinderivaten ist eine Aufspaltung zu beobachten. Bei Cycloocten-5-in 13 [47] existiert eine Wechselwirkung zwischen den π-Orbitalen der Dreifach- und der Doppelbindung. Die Energie der π-MO's und die Größe der Aufspaltung können daher nicht mehr mit den übrigen Beispielen verglichen werden.

Abb.69



8. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich zunächst mit der Synthese von Cyclooctinen, die eine zusätzliche funktionelle Gruppe tragen (s. Abb.70).

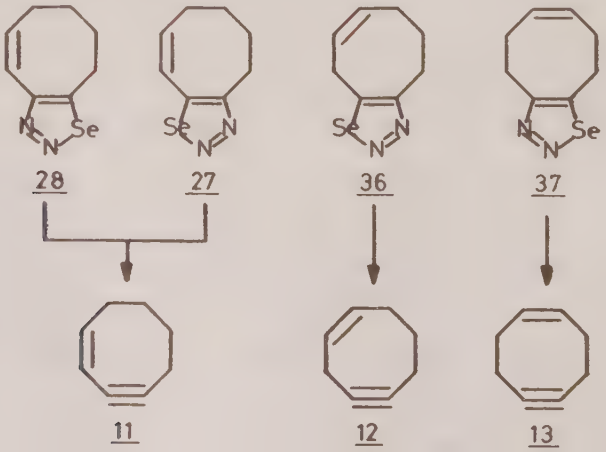
Abb.70

15a-d

X=		
	CO	15a
	CH(OH)	15b
	CHCl	15c
	CHOAc	15d

Im Hauptteil werden die Reindarstellung und die Eigenschaften der drei isomeren Cyclooctenine 11-13 beschrieben. Die Synthese gelingt jeweils durch Thermolyse oder alkalische Spaltung der entsprechenden 1,2,3-Selenadiazole (s. Abb.71). Für diese Vorstufen wurden auf der Basis von 2-Cycloocten-1-on (→28), 3-Cycloocten-1-on (→27), 4-Cycloocten-1-on (→36) bzw. 1,5-Cyclooctanolon (→37) mehrstufige Synthesekonzepte entwickelt.

Abb.71



In der Reihe der Cyclooctenine ist das konjugierte System 11 am instabilsten. Bei 30°C in Lösung besitzt es eine Halbwertszeit von ~5 Stunden und addiert selbst bei -80°C leicht Butyllithium unter Bildung von 58 und 59 (s. Abb.72).

Abb.72

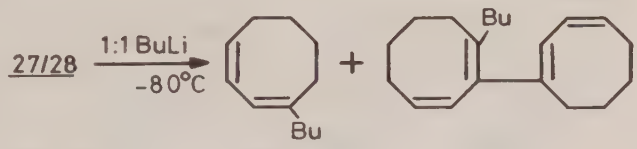
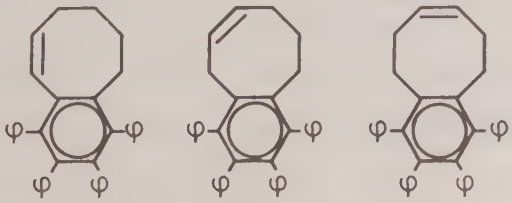


Abb.72 58 59

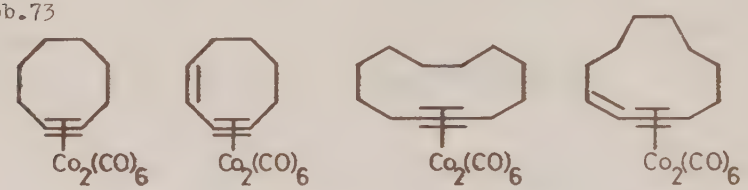
Die Aufklärung dieser regiospezifischen 1,2-Addition an die Dreifachbindung gelang durch Deuteriummarkierungen und durch eine Vergleichssynthese von 58. Die stabilste Verbindung der Reihe 11-13 ist das homokonjugierte System 12, das sich bei Raumtemperatur, wie Cyclooctin handhaben läßt und nach zehnstündigem Stehenlassen in Lösung bei 30°C laut ^{1}H-NMR-Spektrum keine Zersetzungsprodukte zeigt. Es addiert bei tiefer Temperatur auch kein Butyllithium. Das 1-Cycloocten-5-in 13 nimmt eine Mittelstellung ein.
Mit Tetracyclon bilden alle drei Cyclooctenine in einer Diels-Alder-Reaktion in guten Ausbeuten die entsprechenden Abfangprodukte (s. Abb.72).

Abb.72



Interessant ist auch die Komplexierung mit $Co_2(CO)_8$. Die Komplexe 62 - 65 sind in guten Ausbeuten erhältliche, thermisch stabile, jedoch z.T. luftempfindliche Verbindungen (s. Abb.73).

Abb.73



62 63 64 65

Die Valenzschwingung der komplexierten C≡C-Dreifachbindung liegt bei den IR-Spektren von 62 - 65 im Doppelbindungsbereich. Zur Strukturaufklärung konnte die Lage und die Anzahl der CO-Banden herangezogen werden. Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C-Kerne sind im Vergleich zu den freien Alkinen nur wenig verschoben.

^1H-NMR-Untersuchungen von 11-13 und Computerteilsimulationen zeigen deutlich die große Flexibilität dieser Ringe bei Raumtemperatur. Erst bei tiefer Temperatur kommt die Ringinversion im Sinne der NMR-Zeitskala zum erliegen. Daraus können die Aktivierungsenergien für den Inversionsprozeß von 11-13 abgeschätzt werden. 13 ist am flexibelsten ($\Delta G^{\ddagger}$ = 42 kJ/Mol) und 12 am starrsten ($\Delta G^{\ddagger}$ = 52 kJ/Mol). Bei 11 liegt der $\Delta G^{\ddagger}$-Wert bei 46 kJ/Mol.

Die Geometrien der energieärmsten Konformationen von 11-13 konnten mit einer semiempirischen, quantenmechanischen Methode (MINDO/2) bestimmt werden. 13 besitzt danach eine C_S-Wannen-Konformation, 11 und 12 gehören zur Punktgruppe C_1. Die Bindungsabstände liegen jeweils im üblichen Rahmen, jedoch kommt es z.T. zu beträchtlichen Bindungswinkelabweichungen (besonders an den Dreifachbindungen) und zu Torsionen (Verdrillung der π-Orbitale).

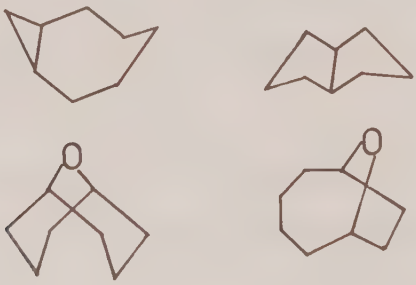
Besonderes Interesse gilt der Ringspannung von 11-13. Sie kann aus den nach MINDO/2 berechneten Bildungsenthalpien von 11-13, sowie von cis-Cycloocten und Cyclooctan berechnet werden. Danach besitzt 11 die höchste und 12 die niedrigste Spannungsenergie. Diese geometrischen Spannungsenergien (67-87 kJ/Mol) liegen beträchtlich höher als die von Cyclooctin (50 kJ/Mol).

Sehr deutlich spiegeln sich die Verzerrungen der Moleküle in den IR- und ^{13}C-NMR-Spektren wieder. Die durch die Deformation geschwächte Dreifachbindung zeigt im IR bzw. Raman eine um so niedrigere Frequenz der C≡C-Valenzschwingung, je größer die Winkelabweichung ist. Beim Vergleich der IR-Daten vieler Cycloalkine konnte ein linearer Zusammenhang zwischen C≡C-Valenzschwingungsfrequenz und Bindungswinkel gefunden werden. Dieser Effekt wird als Hybridisierungsänderung in Richtung sp^2 interpretiert.

Die chemische Verschiebung der acetylenischen Kohlenstoffe reagiert ebenfalls sehr empfindlich auf den Anstieg der Ringspannung bzw. der Deformation der Dreifachbindungswinkel. Es ergibt sich wiederum eine lineare Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung der Acetylenkohlenstoffe und der Deformation der Bindungswinkel. Die Verschiebung zu tiefem Feld kann auch hier als Hybridisierungsänderung interpretiert werden.

Zum Schluß sei erwähnt, daß bei den umfangreichen synthetischen Arbeiten an Achtringsystemen eine ganze Reihe von transannularen Ringschlußreaktionen aufgefunden wurden, die zu Derivaten der folgenden Bicyclen führten (s. Abb.74).

Abb.74



9. EXPERIMENTELLER TEIL

9.1 Allgemeines

Die IR-Spektren wurden in reiner Phase, als KBr-Preßlinge oder in CCl_4 als Lösungsmittel an einem Perkin-Elmer-Spektrometer 21 gemessen.

Die Raman-Spektren wurden in $CDCl_3$-Lösung an einem Coderg Laser-Raman-Spektrometer BH 21 gemessen.

Die UV-Spektren wurden in Ethanol (Uvasol Merck) mit einem Beckman-Acta VII-Gerät aufgenommen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit den PFT-Spektrometern WH 90, WP 80 und HFX 90 der Firma Bruker aufgenommen. Als interner Standard diente TMS.

Die ^{13}C-NMR-Spektren wurden an den PFT-Geräten WH 90 (22,63 MHz) und WP 80 (20,115 MHz) der Firma Bruker gemessen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte allgemein mit einem 8k-Speicher; war eine besonders hohe Auflösung erforderlich, so wurde die Fourier-Transformation mit einem 16k-Speicher durchgeführt oder die Resolution-enhancement-Methode angewandt. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels ($CDCl_3$) diente als Locksignal. Als interner Standard wurde $CDCl_3$ mit 76,999 ppm verwendet.

Die Massenspektren wurden mit einem MAT 711-Gerät der Firma Varian gemessen. Die Ionisierungsenergie betrug 70eV. Auf die Kennzeichnung der Molekülionen bzw. Molekülradikalionen mit $^{\neg}$+ bzw. $^{\neg}$! wurde verzichtet.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen ausgeführt.
Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

9.2 Synthese 5-substituierter Cyclooctine und ihre Reaktionen mit Tetracyclon

9.2.1 Synthese von 5-Chlorcyclooctin 15c

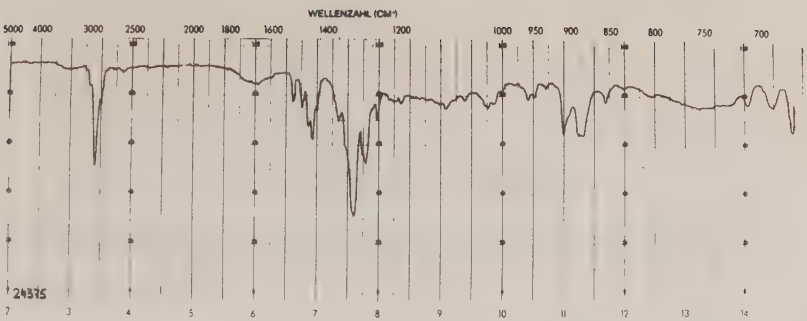
6-Chloro-4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 14c: [++]

Zu einer Lösung von 2g (8,66 mmol) 6-Hydroxy-4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 14b [29] in absolutem Ether (4ml) gibt man zwei Tropfen Pyridin und läßt dann unter Eiskühlung und Rühren 1ml Thionylchlorid zutropfen. Man läßt das Gemisch 3h bei Raumtemperatur stehen und erwärmt dann noch kurz auf 60°C (Wasserbad). Anschließend gibt man langsam 10ml Wasser zu und extrahiert mit Dichlormethan. Der Extrakt wird dreimal mit 10ml Wasser ausgewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Chromatographie an Kieselgel mit Benzol ergibt 14c als schwach gelbliche Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

Ausbeute: 440mg (20% d.Th.)

[++] Bei der Nomenklatur der 1,2,3-Selenadiazole ist zu beachten, daß in der Literatur z.T. die Zählung beim Se-Atom beginnt.

IR (CCl_4):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ= 4,1-3,8 (m, 1H, HC-6); 3,7-3,15 (m, 4H, H_2C-4,9); 2,7-1,6 (m, 6H, H_2C-5,7,8).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ= 160,2 (C-9a); 158,5 (C-3a); 60,3 (C-6); 39,9/35,5 (C-5,7); 26,8/26,1/23,5 (C-4,8,9).

MS: m/e= 251 (0,13%, M+1); 222 (3%, M-N_2); 185 (19%); 106 (28%, M-N_2, -Se, -HCl); 105 (100%, M-N_2, -Se, -HCl, -H); 103 (29%); 91 (48%); 79 (82%); 78 (38%); 77 (46%); 51 (23%); 39 (28%).

$C_8H_{11}ClN_2Se$ (249,6) : Ber.: C 38,49 H 4,44 N 11,22
Gef.: 38,71 4,68 11,30

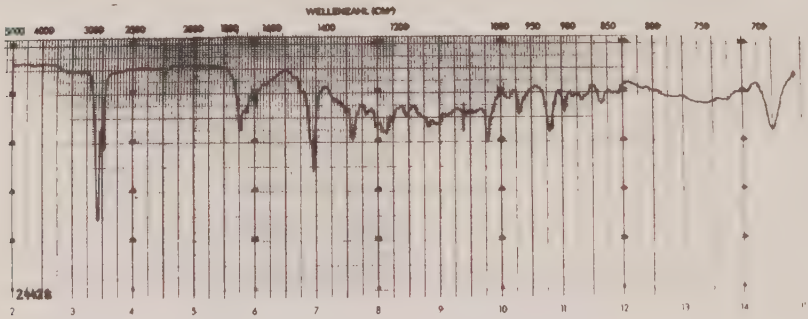
5-Chlorcyclooctin 15c:

Eine Lösung von 427mg (1,71 mmol) 14c wird in möglichst wenig Benzol mit 6g Glaspulver (mit Methanol gewaschen)

vermischt und das Gemisch in eine Sublimationsapparatur gegeben. Das Solvens wird im Wasserstrahl-Vakuum abgezogen, die Apparatur mit Stickstoff gespült und ein Druck von 70Torr eingestellt. Danach wird die Apparatur für ~5Min. in ein 170°C heißes Ölbad getaucht. Am Kühlfinger kondensiert eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

Ausbeute: 51mg (20%d.Th.)

IR (CCl_4):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4,3-4,0 (m, 1H, HC-5); 2,5-1,8 (m, 10H, H_2C-3,4,6,7,8).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 95,2/93,3 (C-1,2); 43,8/41,1 (C-4,6); 20,4/18,5 (C-3,8); 30,7 (C-7); 64,1 (C-5).

MS: m/e= 142 (26%, M); 117 (60%); 107 (53%, M-Cl); 91 (34%); 79 (100%); 41 (18%); 39 (19%).

$C_8H_{11}Cl$: Hochauflösung von M^+ (Cl-35)

Ber.: 142,054924

Gef.: 142,054809

9.2.2 Synthese von 5-Acetoxycyclooctin 15d

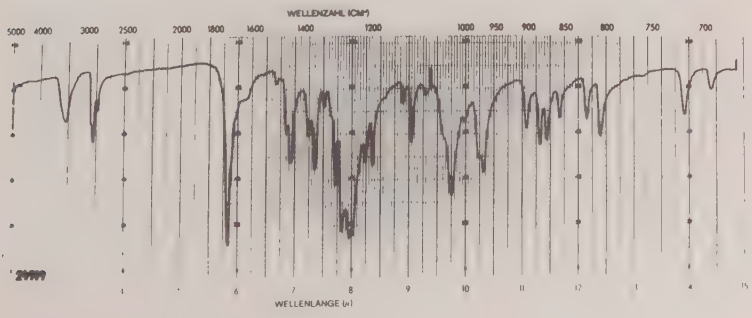
6-Acetoxy-4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta (1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 14d:

500mg (2,16 mmol) 14b [29] werden in 0,6ml (10,5 mmol) Eisessig und 1ml Chloroform gelöst. Nach Zugabe von zwei Tropfen konz. H_2SO_4 kocht man 2h unter Rückfluß. Die Mischung wird mit einer $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknung mit $MgSO_4$ und Entfernung des Lösungsmittels bleibt ein dunkles Öl zurück, das an 100g Kieselgel mit Benzol-Ether 4:1 gereinigt wird. Man erhält nahezu farblose Kristalle.

Ausbeute: 296mg (50% d.Th.)

Fp.: 91°C (Benzol/Petrolether)

IR (KBr):



Die ^{1}H-NMR bzw. ^{13}C-NMR-Spektren sind in Tabelle 5 bzw. 6 aufgeführt.

MS: m/e= 275 (0,3%, M+1); 246 (3%, M-N_2); 232 (1%, M-CH_2CO); 231 (2%, M-CH_3CO); 204 (17%, M-N_2, -CH_2CO); 186 (21%); 171 (17%); 158 (19%); 123 (30%, M-N_2, -CH_3CO, -Se); 105 (M-N_2, -CH_3COOH, -Se, -H); 95 (30%); 91 (29%); 79 (47%); 78 (26%); 77 (25%); 43 (100%); 41 (17%); 39 (23%).

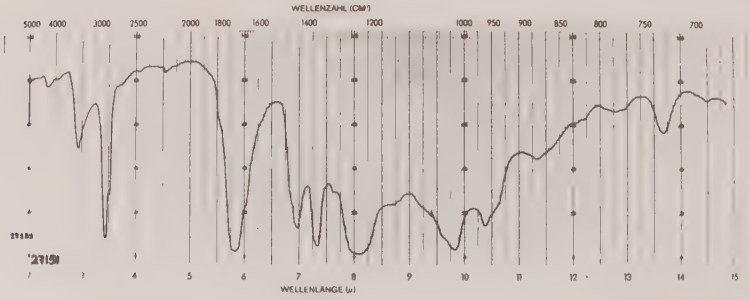
$C_{10}H_{14}N_2O_2Se$	Ber.:	C 43,96	H 5,16	N 10,25
(273,2)	Gef.:	44,13	5,36	10,32

5-Acetoxycyclooctin 15d:

412mg (1,51 mmol) 14d werden in einem 10ml Kölbchen mit 5g Kupferpulver vermischt und bei 190°C/20Torr in einer Mikrodestille thermolysiert. Es kondensiert eine farblose, viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 149mg (59% d.Th.)

IR(rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ= 4,84 (m, 1H, HC-5); 2,87-1,09 (m, 10H, H_2C-3,4,6,7,8); 2,03 (s, 3H, CH_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ= 170,3 (C=O); 94,1/93,5 (C-1,2); 40,0/38,3 (C-4,6); 79,1 (C-5); 29,8 (C-7); 21,2 (CH_3); 20,1/17,7 (C-3,8).

MS: m/e= 124 (39%, M-CH_2CO); 123 (22%, M-CH_3CO); 106 (70%, M-CH_3COOH); 105 (31%); 91 (87%); 79 (42%); 78 (34%); 43 (100%, CH_3CO); 39 (26%).

$C_{10}H_{14}O_2$ (166,2) Ber.: C 72,26 H 8,49 Gef.: 72,45 8,39

9.2.3 Reaktion von 14c mit Tetracyclon:

42mg (0,17 mmol) 14c und 100mg (0,27 mmol) Tetracyclon werden in 10ml Xylol 1h unter Rückfluß erhitzt. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand an 100g Al_2O_3 Akt.I mit Benzol-Petrolether 3:7 chromatographiert. Man erhält farblose Kristalle eines 1:1-Gemisches von 1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6,7,10-tetrahydro-benzocycloocten 17 und 1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6,9,10-tetrahydro-benzocycloocten 18. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischen Präparaten.

Ausbeute: 38mg (48% d.Th.)
Das Verhältnis von 17/18 konnte ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt werden.

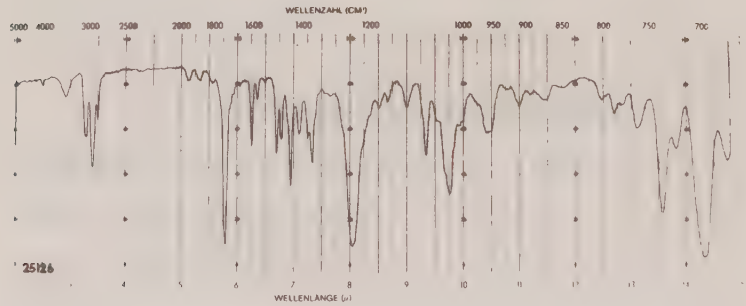
9.2.4 Reaktion von 14d mit Tetracyclon:

70mg (0,26 mmol) 14d und 100mg (0,27 mmol) Tetracyclon werden in 5ml Xylol eine Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand an Al_2O_3/Akt.I mit Benzol-Ether 5:1 chromatographiert. Man erhält nach Umkristallisation aus Dichlormethan/-40°C farblose Kristalle von 7-Acetoxy-1,2,3,4-tetraphenyl-5,6,7,8,9,10-hexahydro-benzocyclooctan 19.

Ausbeute: 76mg (57% d.Th.)

Fp.: 201°C

IR (KBr):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7,24-6,90 (m, 10H, arom.H); 6,76 (s, 10H, arom.H); 4,73 (m, 1H, H-C-7); 2,76 (m, 4H, H_2C-5,10); 1,99 (s, 3H, CH_3); 1,92-1,4 (m, 6H, H_2C-6,8,9).

MS: m/e= 522 (79%, M); 463 (15%, M-CH_3COO); 462 (35%, M-CH_3COOH); 149 (66%); 91 (32%); 78 (100%); 77 (62%); 52 (40%); 51 (38%); 43 (64%, CH_3CO).

$C_{38}H_{34}O_2$	Ber.:	C 87,32	H 6,56
(522,7)	Gef.:	87,07	6,44

9.3 Umsetzung von 14b mit Säurechloriden unter basischen Bedingungen

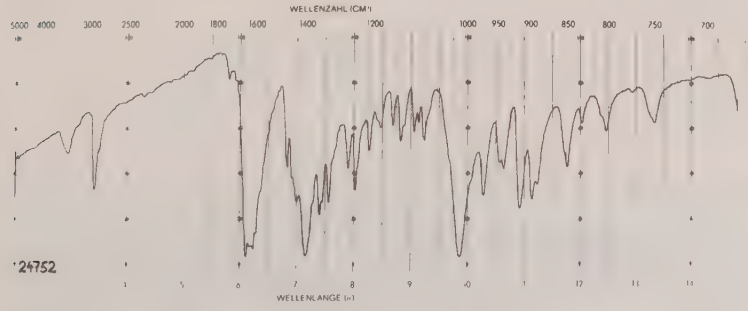
9.3.1 2-Acetyl-7,9a-epoxy-2,4,5,6,7,8,9a-octahydro-cycloocta-1,2,3-selenadiazol 20a:

Zu 273mg (1,18 mmol) 6-Hydroxy-4,5,6,7,8,9-hexahydro-cycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 14b [29] in 2ml trockenem Pyridin gibt man bei -10°C tropfenweise 0,5 ml (7,0 mmol) Acetylchlorid. 2h wird in der Kälte gerührt, anschließend läßt man 3h bei Raumtemperatur stehen, tropft unter Kühlung 1ml Wasser hinzu, extrahiert mit Ether und trocknet mit Na_2SO_4. Nach Reinigung an 80g Al_2O_3/Akt.III mit Benzol/Ether 10:2 erhält man nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petrolether schwach gelbe Kristalle.

Ausbeute: 132mg (41%d.Th.)

Fp.: 96°C

IR (KBr):



Die ^1H- und ^{13}C-NMR-Daten sind in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt.

MS: m/e= 274 (3%, M); 232 (6%, M-CH_2CO); 231 (2%, M-CH_3CO); 157 (33%); 142 (51%); 124 (95%, M-CH_2CO, $-N_2$, -Se); 114 (54%); 96 (100%); 43 (89%, CH_3CO).

$C_{10}H_{14}N_2O_2Se$	Ber.:	C 43,96	H 5,17	N 10,25
(273,2)	Gef.:	44,21	5,30	10,29

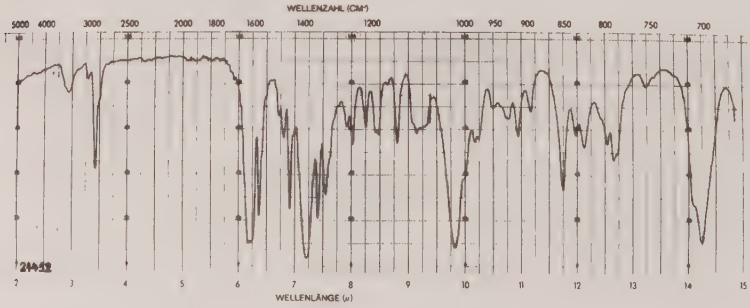
9.3.2 2-Benzoyl-7,9a-epoxy-2,4,5,6,7,8,9,9a-octahydro-1,2,3-cyclooctaselenadiazol 20b:

Zur Suspension von 1,5g (6,5 mmol) 14b [29] in 20ml Wasser und 3ml (26 mmol) Benzoylchlorid gibt man tropfenweise 5N KOH und schüttelt zwischen den Zugaben kräftig. Man tropft so lange zu, bis der Benzoylgeruch verschwunden ist. Danach wird mit Ether extrahiert und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Reinigung an 100g Al_2O_3/Akt.III mit Benzol/Ether 10:2 erhält man leicht gelbliche Kristalle, die aus Benzol umkristallisiert werden können.

Ausbeute: 1,27g (58% d.Th.)

Fp.: 154°C

IR (KBr):



Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten sind in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt.

MS: m/e= 336 (3,5%, M); 231 (1%, M-C_6H_5CO);105 (100%, C_6H_5CO); 77 (24%).

$C_{15}H_{16}N_2O_2Se$	Ber.:	C 53,73	H 4,81	N 8,35
(335,3)	Gef.:	53,69	4,70	8,29

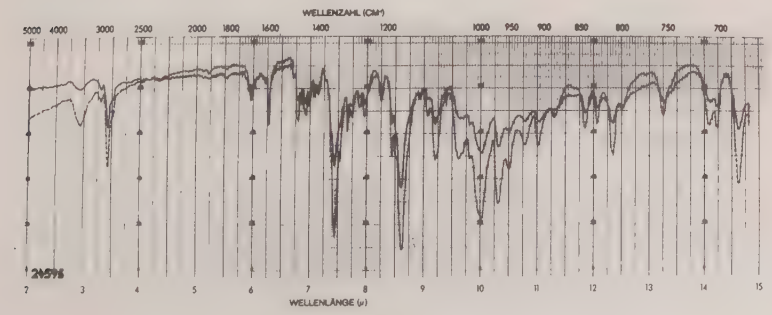
9.3.3 2-(4-Methylphenylsulfonyl)-7,9a-epoxy-2,4,5,6,7,8,9,9a-octahydro-1,2,3-cyclooctaselenadiazol 20c:

Zu 300mg (1,3 mmol) 14b [29] in 3ml trockenem Pyridin gibt man in kleinen Portionen bei 0°C 1,0g (5,3 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid. Man rührt 2h in der Kälte und läßt dann über Nacht stehen. Nach Zugabe von Wasser wird mit Dichlormethan extrahiert, mit verd. Salzsäure gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach der Reinigung an 80g Al_2O_3/Akt.III mit Benzol-Ether 10:2 erhält man leicht gelbe Kristalle, die aus Benzol umkristallisiert werden können.

Ausbeute: 265mg (53% d.Th.)

Fp.: 141°C

IR (KBr):



Die ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR-Daten sind in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt.

MS: m/e= 386 (14%, M); 231 (28%, M-CH_3-C_6H_4-SO_2); 155 (22%, $CH_3C_6H_4SO_2$); 94 (94%); 91 (100%); 78 (94%).

$C_{15}H_{18}N_2O_3SSe$	Ber.:	C 46,75	H 4,71	N 7,27
(385,3)		47,05	4,89	6,92

9.3.4 Hydrolyse von 20b mit verdünnter Schwefelsäure:

Zu 200mg (0,6 mmol) 20b gibt man 20ml 2N H_2SO_4 und kocht 10Min. unter Rückfluß. Dann wird mit Dichlormethan extrahiert und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Reinigung an 50g Kieselgel mit Benzol/Ether/Essigester 10:2:1 erhält man eine Verbindung, die durch IR- und Massenspektrum als 14b identifiziert wurde.

Ausbeute: 95mg (70% d.Th.)

9.4 Synthese von Cycloocten-3-in (11)

9.4.1 Erfolglose Versuche, Cycloocten-3-in darzustellen

9.4.1.1 Versuch, (11) durch Bishydrazonoxidation darzustellen

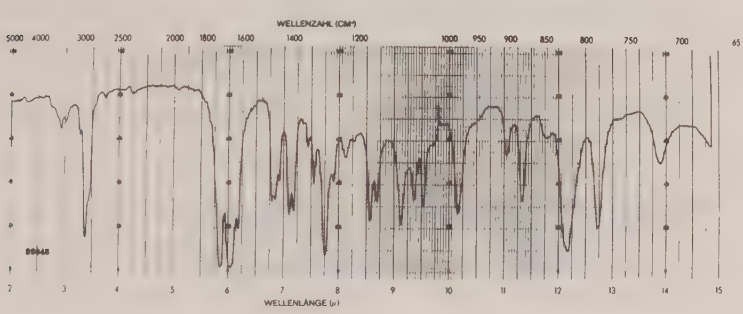
Synthese von Cyclooct-3-en-1,2-dion (24)

Eine Lösung von 6g (48,4 mmol) 2-Cycloocten-1-on[37,38] 32 in 100ml abs. THF wird mit 5,4g (48,7 mmol) feinpulverisiertem SeO_2 versetzt und unter Rühren 10h zum

Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird in 100ml Ether aufgenommen, 3x mit 50ml Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Die Destillation des Rückstandes bei 56°C/0,1Torr liefert eine gelbe Flüssigkeit 24.

Ausbeute: 1,4g (21% d.Th.)

IR (rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,78 (d von t, ^3J = 11,5Hz, ^3J = 8,7Hz, 1H, HC-4); 6,27 (d, ^3J = 11,5 Hz, 1H, HC-3); 2,5 (m, 4H, H_2C-5,8); 1,8 (m, 4H, H_2C-6,7).

MS: m/e= 138 (51%, M); 125 (58%); 81 (100%); 68 (33%); 67 (37%); 55 (37%); 39 (37%).

$C_8H_{10}O_2$	Ber.:	C 69,54	H 7,30
(138,2)	Gef.:	69,23	7,41

Umsetzung von Cyclooct-3-en-1,2-dion 24:

Eine auf -20 bis -25°C gekühlte Lösung von 0,5g (3,62 mmol) 24 in 2ml Ethanol wird mittels einer Spritze zu

einer ebenfalls gekühlten Lösung (-20 bis -25°C) von 0,43 ml (9,6 mmol) Hydrazinhydrat 100% langsam zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 30 Min.. Dann werden die flüchtigen Bestandteile bei 25°C/0,2Torr abgezogen. Durch Zugabe von Ether wird die zähe, klebrige Masse fest. Mit einem Spatel kann das Material von der Kolbenwand entfernt und im Ether pulverisiert werden. Das zunächst farblose Pulver verfärbt sich beim Stehenlassen in ein leicht gelbliches Pulver.

Ausbeute: 283mg

Zersetzungspunkt: 60°C

Das ^{1}H-NMR-Spektum zeigt keine olefinischen Protonen mehr an. Demnach hat sich nicht das Bishydrazon von 24 gebildet.

9.4.1.2 Versuch, über ein α-Bromcycloocteno-1,2,3-selenadiazol 11 zu erzeugen.

Umsetzung von 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-cycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 21 mit NBS:

500mg (2,33 mmol) 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-cycloocta (1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 21 [21] werden in 6ml abs. CCl_4 gelöst und mit 410mg (2,30 mmol) NBS und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid versetzt und 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel mit Benzol-Petrolether 1:1 chromatographiert. Als erste Frak-

tion erhält man ein gelbes Öl, das durch eine Vergleichsprobe als 1,2-Dibromcycloocten [17,97] identifiziert wurde.

Ausbeute: 302mg (98% d.Th., bez. auf NBS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ= 2,75 (m, 4H, H_2C-3,8); 1,55 (m, 8H, H_2C-4,5,6,7).

9.4.1.3 Versuch,über 2-Brom-cyclooctanon-semicarbazon 31 11 zu erzeugen

Umsetzung von 2-Bromcyclooctanon 30 mit Semicarbazidacetat:

500mg (2,44 mmol) 2-Bromcyclooctanon 30 [98,99] werden zu einer heißen filtrierten Lösung von 558mg (5,0 mmol) Semicarbazidhydrochlorid und 410mg (5 mmol) wasserfreies Natriumacetat in 10ml Ethanol gegeben und 1h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Zugabe von Wasser bis zur Trübung fallen auch in der Kälte keine Kristalle aus. Bei Zugabe einer größeren Wassermenge fällt ein Öl aus, das jedoch bei der Umsetzung mit Seleniger Säure kein 1,2,3-Selenadiazol bildet.

9.4.2 Erfolgreiche Synthesen von Cycloocten-3-in 11

9.4.2.1 Ausgehend von 2-Cycloocten-1-on 32:

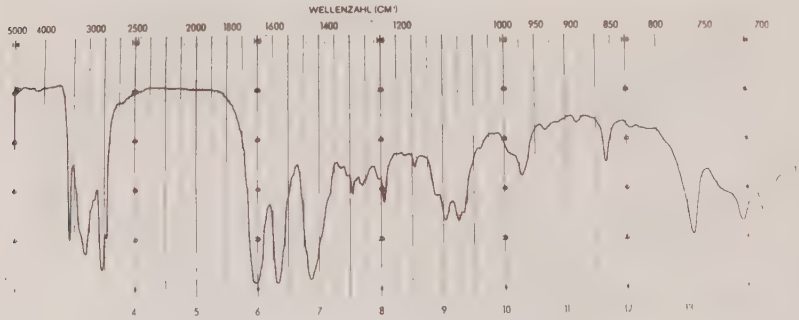
2-Cycloocten-1-on-semicarbazon 34:

5g (40,3 mmol) 2-Cycloocten-1-on [37,38] werden zu einer filtrierten heißen Lösung von 4g (35,8 mmol) Semicarbazidhydrochlorid und 3,3g (40,3 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 50ml Ethanol gegeben und eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel und das überschüssige Keton werden anschließend im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 100ml Dichlormethan aufgenommen und 2x mit 50ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ zieht man das Lösungsmittel ab und erhält 34 als zähe, schwer kristallisierbare Masse, die jedoch rein genug ist für die weitere Umsetzung zu 28. Kristallines 34 erhält man durch Tieftemperatur-Kristallisation (-80°C) aus Methanol.

Ausbeute: 3,9g (60% bez. auf Semicarbazid).

Fp.: 158°C

IR (KBr):



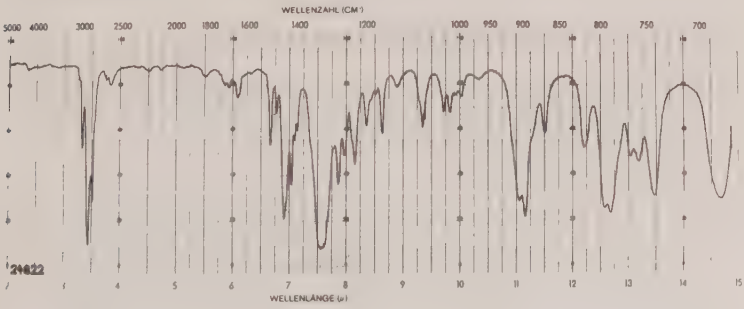
$C_9H_{15}N_3O$	Ber.:	C 59,64	H 8,34	N 23,19	O 8,83
(181,2)	Gef.:	59,67	8,47	22,99	8,87

4,5,6,7-Tetrahydro-cycloocta(1,2-d)-(1,2,3)-selenadiazol 28:

Zu einer Lösung von 6,27g (34,6 mmol) 34 in 300ml Dioxan tropft man langsam unter Rühren eine gesättigte Lösung von 4,1g (37,0 mmol) Selendioxid in Wasser zu. Nach 24h Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur am Rotationsverdampfer ab, nimmt in Ether auf und wäscht dreimal mit 50ml Wasser. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ und Abdampfen des Lösungsmittels chromatographiert man an einer Kieselgelsäule (4x52cm) mit Benzol. Nach einer ganz geringen Vorfraktion wird eine leicht gelbe Flüssigkeit erhalten, die sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

Ausbeute: 3,6g (47% d.Th.)

IR (rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,95 (d von t, ^3J= 11,8Hz, ^4J= 1,5 Hz, 1H, HC-9); 6,10 (d von t, ^3J= 11,8 Hz, ^3J= 6,0Hz, 1H, HC-8); 3,0-3,4 (m, 2H, H_2C-4); 2,0-2,5

(m, 2H, H_2C-7); 1,2-2,0 (m, 4H, H_2C-5,6).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 159,5 (C-9a); 158,3 (C-3a); 135,8 (C-9); 119,9 (C-8); 28,8 (C-4); 26,5/25,6/22,7 (C-5,6,7).

MS: m/e= 186 (20%, M-N_2); 158 (27%); 106 (29%, M-N_2, -Se); 105 (100%, M-N_2, -Se, -H); 104 (27%); 103 (40%); 91 (57%); 79 (92%); 78 (89%); 77 (76%); 39 (47%).

$C_8H_{10}N_2Se$	Ber.:	C 45,08	H 4,73	N 13,14	Se 37,05
(213,1)	Gef.:	44,87	4,56	12,98	37,59

Cycloocten-3-in 11 durch Thermolyse von 28:

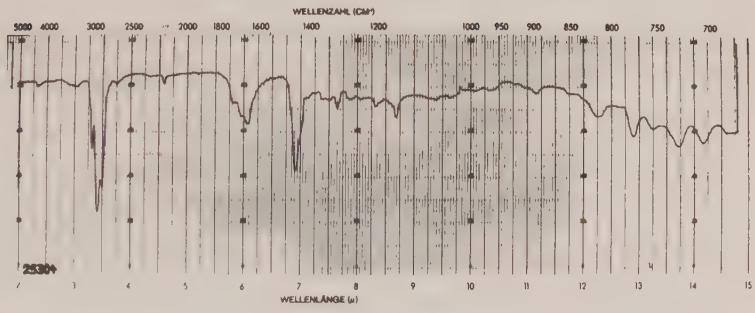
In einem 10ml Rundkolben werden 15g Elektrolytkupferpulver[100] mit 1g (4,7 mmol) 28 mittels Ether homogen vermischt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Kolben mit einer Kühlfalle verbunden, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Die Apparatur wird mehrmals abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff gespült. Mit einer Vakuumpumpe und gedrosselter N_2-Zufuhr stellt man einen Druck von 50Torr ein und taucht das Kölbchen in ein 180°C heißes Ölbad (30-60sec). Danach erniedrigt man den Druck auf 1 Torr. Die aufgetaute Kühlfalle wird mit Ether gespült und das Lösungsmittel bei -10°C am Rotationsverdampfer abgezogen. Das erhaltene Produkt ist noch leicht mit 28 verunreinigt. Deshalb chromatographiert man an Kieselgel mit Pentan bei -30°C an einer gekühlten Säule (22x1,8 cm). Man

erhält eine farblose, intensiv riechende Flüssigkeit.

Ausbeute: 25-35mg (5-7%)

Sdp.: -23 bis -25°C/0,25Torr

IR (rein):



Raman ($CDCl_3$): $\nu_{(C\equiv C)}$= 2180,5 cm^{-1}

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,38 (d von t, ^3J= 9,38, ^4J= 1,37Hz, 1H, HC-2); 6,44 (d von t, ^3J= 9,38, ^3J= 5,72Hz, 1H, HC-1); 1,44-2,63 (m, 8H, HC-5,6,7,8)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ= 149,1 (C-1); 114,5 (C-4); 111,8 (C-2); 94,5 (C-3); 35,5 (C-8); 32,9/25,3 (C-6,7); 21,6 (C-5).

MS: m/e= 106 (64%, M); 105 (31%, M-H); 103 (13%); 91 (92%); 79 (39%); 78 (100%); 77 (43%); 67 (24%); 65 (29%); 63 (17%); 52 (32%); 51 (33%); 50 (19%); 41 (13%); 39 (37%).

C_8H_{10}: Hochauflösung von $M^{+\cdot}$: Ber.: 106,078247
Gef.: 106,079020

Cycloocten-3-in 11 durch Butyllithium-Spaltung von 28:

Bei -80°C gibt man innerhalb von 10sec zu einer Lösung von 640mg (3,0 mmol) 28 in 10ml abs. THF mittels einer Spritze 1,7 ml (2,8 mmol) einer 15 proz. Butyllithium-Lösung in Hexan. Anschließend wird sofort 1,5 ml Methanol und 1,5ml Wasser zugefügt, um noch vorhandenes Butyllithium und andere lithium-organische Verbindungen zu zersetzen. Nach dem Erwärmen auf 0°C gießt man auf zerstoßenes Eis und extrahiert 3x mit 20ml Pentan. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ zieht man bei -10°C das Solvens am Rotationsverdampfer ab und chromatographiert den Rückstand bei -20°C an einer gekühlten Säule (2x80 cm) mit Kieselgel/Pentan. Als erste Fraktion erhält man eine Spur von 1-Butyl-1,3-cyclooctadien 58 (s. 9.7.2) und als zweite Fraktion Cycloocten-3-in 11.

Ausbeute: 59mg (19% d.Th.)

9.4.2.2 Ausgehend von 3-Cycloocten-1-on 33

3-Cycloocten-1-on-semicarbazon 35:

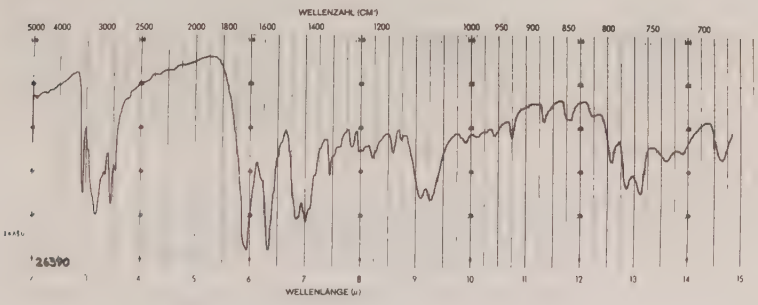
2g (16 mmol) 3-Cycloocten-1-on 33 [36,38] werden zu

einer filtrierten heißen Lösung von 2g (17,9 mmol) Semicarbazidhydrochlorid und 2g (24,4 mmol) Natriumacetat in 50ml Ethanol gegeben und 1,5h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Wasser bis zur Trübung fallen in der Kälte farblose Kristallplättchen aus. Nach der Umkristallisation aus Methanol erhält man reines 35.

Ausbeute: 2,0g (69% d.Th.)

Fp.: 174°C

IR (KBr):



$C_9H_{15}N_3O$	Ber.:	C 59,64	H 8,34	N 23,19	O 8,83
(181,2)	Gef.:	59,41	8,52	22,98	9,09

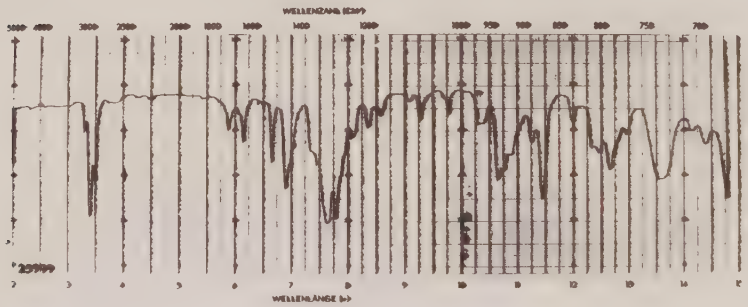
6,7,8,9-Tetrahydro-cycloocta(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 27:

Zu einer Lösung von 1g (5,52 mmol) 35 in 70ml Dioxan wird eine gesättigte wäßrige Lösung aus 1g (9,0 mmol) SeO_2 getropft. Nach 10-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur abgezogen, der Rückstand in 50ml Ether aufgenommen,

zweimal mit 25 ml Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (2x60 cm) mit Benzol. Man erhält eine leicht gelbe Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

Ausbeute: 884mg (75% d.Th.)

IR (rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,63 (d, ^{3}J= 11,0Hz, 1H, HC-4); 6,06 (d von t, ^{3}J= 11,0Hz, ^{3}J= 6,5Hz, 1H, HC-5); 3,05-3,5 (m, 2H, H_2C-9); 2,5-1,98 (m, 2H, H_2C-6); 1,35-1,98 (m, 4H, H_2C-7,8).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 159,0 (C-9a); 153,2 (C-3a); 135,3 (C-4); 118,0 (C-5); 27,6 (C-9); 26,4/24,1/22,4 (C-6,7,8).

MS: m/e= 186 (78%, M-N_2); 185 (23%); 184 (41%); 171 (37%); 106 (19%, M-N_2, -Se); 105 (100%); 103 (34%); 91 (46%); 79 (70%); 78 (70%); 77 (58%); 51 (30%); 39 (35%).

$C_8H_{10}N_2Se$	Ber.:	C 45,08	H 4,73	N 13,14	Se 37,05
(213,1)	Gef.:	44,90	4,62	13,17	37,31

Cycloocten-3-in 11 durch Thermolyse von 27:

27 wird unter den gleichen Bedingungen thermolysiert wie 28. Man erhält in vergleichbaren Ausbeuten 11.

Cycloocten-3-in 11 durch Butyllithium-Spaltung von 27:

Wenn man die für 28 angegebenen Arbeitsbedingungen anwendet, erhält man die gleichen Produkte und analoge Ausbeuten.

9.5 Synthese von Cycloocten-4-in 12

9.5.1 Erfolglose Versuche, Cycloocten-4-in darzustellen

9.5.1.1 Versuch 12 durch Dehydratation von 14b darzustellen:

Eine Lösung von 400mg (1,86 mmol) 6-Hydroxy-4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 14b [29] in 500mg 85 proz. Phosphorsäure wird 1h auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die dunkle Lösung mit 50ml Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Der Extrakt enthält nur wenige mg Substanz, die für eine weitere Umsetzung unbrauchbar ist.

9.5.1.2 Versuch 12 durch Dehydrochlorierung von 14c darzustellen:

Eine Lösung von 200mg (0,80 mmol) 6-Chloro-4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 14c (Synthese s. 9.2.1) in 10ml Triethylamin wird 1h unter Rückfluß gekocht (90°C). Die Base wird im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand enthält laut ^{1}H-NMR-Spektrum nur 5% der Olefin-Selenadiazole 36 und 37 (Synthese von 36 bzw. 37 s.9.5.2/9.6.2.). Der Hauptteil des Rückstandes besteht aus oligomeren bzw. polymeren Produkten, die nicht aufgeklärt wurden.

9.5.1.3 Versuch 12, ausgehend von 4-Cycloocten-1-on-semicarbazon 39 darzustellen

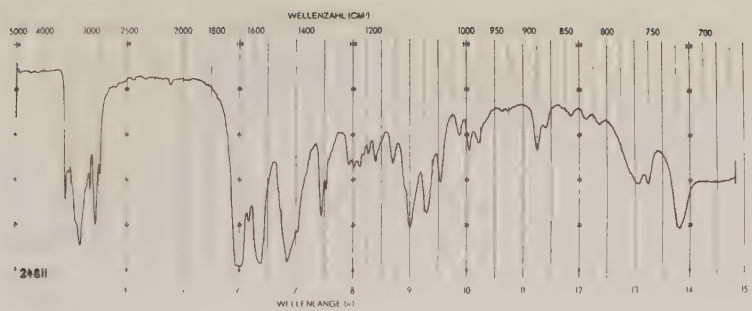
4-Cycloocten-1-on-semicarbazon 39:

1,74g (14,03 mmol) 4-Cycloocten-1-on 38 [38,39] werden zu einer filtrierten heißen Lösung von 4g (35,9 mmol) Semicarbazidhydrochlorid und 4g (48,8 mmol) Natriumacetat in 30ml Ethanol gegeben und 1h am Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Wasser bis zur Trübung fallen in der Kälte farblose Nadeln aus, die aus Methanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 2,23g (88% d.Th.)

Fp.: 156-157°C

IR (KBr):



$C_9H_{15}N_3O$	Ber.:	C 59,64	H 8,34	N 23,19	O 8,83
(181,2)	Gef.:	59,56	8,46	23,35	8,63

Umsetzung von 4-Cycloocten-1-on-semicarbazon 39 mit Seleniger Säure:

Die Reaktion wurde wie für 27 und 28 beschrieben vorgenommen (vgl. 9.4.2.1 bzw. 9.4.2.2). Nach der Aufarbeitung erhält man ein Gemisch, das ganz überwiegend aus dem Ausgangsketon 38 besteht. Auch der Verzicht auf Wasser und die Zugabe von festem Selendioxid ändert nichts an der Tatsache, daß hier die Hydrolyse des Semicarbazons dominiert. Der geringe Anteil der beiden 1,2,3-Selenadiazole 36 und 37 (jeweils 1-1,5%) wurde durch die Abfangreaktion mit Tetracyclon bestimmt.

9.5.1.4 Versuch,12 über geschützte Doppelbindung von 4-Cycloocten-1-ol 40 darzustellen

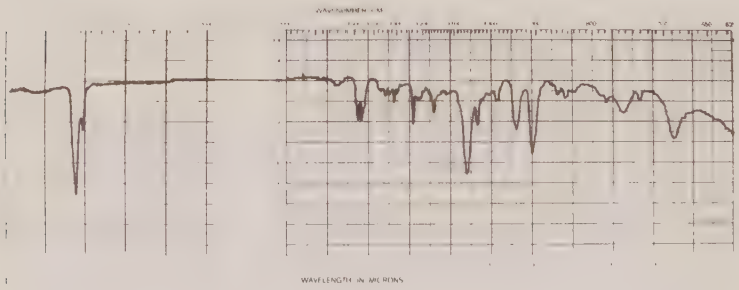
Umsetzung von 4-Cycloocten-1-ol 40 mit Brom:

Zu einer Lösung von 1g (7,94 mmol) 4-Cycloocten-1-ol 40 [38,39] in 7ml Chloroform wird bei 0°C unter Rühren 0,40ml (7,9 mmol) Brom getropft. Die Lösung entfärbt sich sofort. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das gelbliche Öl wird destilliert. Man erhält reines 2-Brom-9-oxabicyclo(3.3.1.)-nonan 46.

Ausbeute: 1,1g (68% d.Th.)

Sdp.: 110-114°C/14Torr

IR (rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4,8-3,8 (m, 3H, H-C-1,2,5); 2,6-1,1 (m, 10H, H_2C-3,4,6,7,8).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 81,4/75,9 (C-1,5); 53,8 (C-2); 35,0/34,5/34,3 (C-3,4,6); 24,0/22,4 (C-8,7).

MS: m/e= 206 (26%, M/Br^{81}); 204 (26%, M/Br^{79}); 125 (100%, M-Br); 107 (42%); 81 (49%); 80 (40%); 79 (47%); 67 (33%); 55 (38%); 54 (41%); 41 (34%).

9.5.2 Erfolgreiche Synthese von Cycloocten-4-in 12

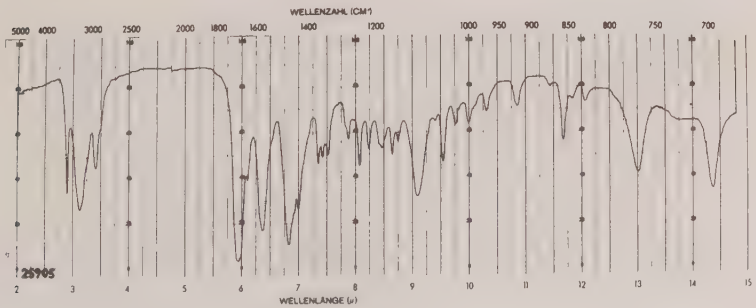
4,5-Dibrom-cyclooctanon-semicarbazon 43:

Zu einer Lösung von 10g (55,2 mmol) 4-Cycloocten-1-on-semicarbazon 39 (Synthese s. 9.5.1.3) in 400ml abs. Chloroform gibt man 10g $CaCO_3$-Pulver. Bei -60°C wird unter Rühren 8,84g (55,3 mmol) Brom, gelöst in 40ml Chloroform, langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert das $CaCO_3$ ab, dampft die Lösung ein, nimmt mit 50ml Methanol auf und versetzt mit 800ml Wasser. Es fällt ein Niederschlag aus, den man mehrmals mit Aceton wäscht und trocknet. Man erhält 43 als analysenreines Pulver.

Ausbeute: 8,66g (46% d.Th.)

Fp.: 153°C (Zers.)

IR (KBr):



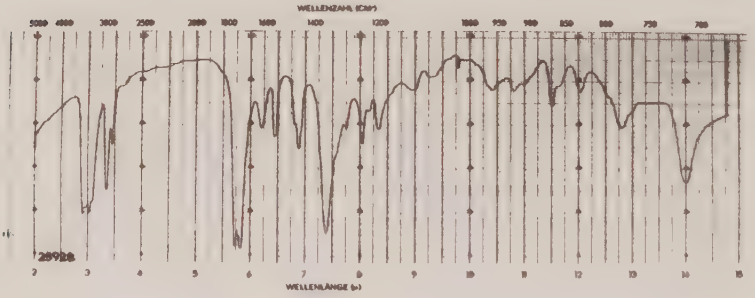
$C_9H_{15}Br_2N_3O$	Ber.:	C 31,69	H 4,43	N 12,32	Br 46,86
(341,0)	Gef.:	31,59	4,50	12,24	46,83

Das gelbe Filtrat wird eingedampft und an Kieselgel mit Methylenchlorid-Ether 5:1 chromatographiert. Man erhält gelbe, plättchenartige Kristalle von 1-Amino-carbonyl-diazen-4-brom-bicyclo(3.3.0)-octan 47, die aus Benzol/Petrolether 1:1 umkristallisiert werden.

Ausbeute: 4,45g (31% d.Th.)

Fp.: 69°C

IR (KBr):



UV (Ethanol): λ_{max} = 385 nm, ε_{max} = 49

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,78 (breit, 1H, NH); 6,29 (breit, 1H, NH); 4,55-4,30 (m, 1H, CHBr); 3,0-2,78 (m, 1H, HC-5); 2,55-1,38 (m, 10H, CH_2-Gruppen)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 162,8 (C=O); 90,5 (C-1); 53,8/52,4 (C-4,5); 38,1/35,8/34,3/31,4/25,7 (C-2,3,6,7,8)

MS: m/e= 261/259 (<1%, M); 189/187 (7%, M-N_2CO-NH_2); 79 (100%); 44 (68%).

$C_9H_{14}BrN_3O$	Ber.:	C 41,55	H 5,42	N 16,15	Br 30,72
(260,1)	Gef.:	41,71	5,17	15,93	30,98

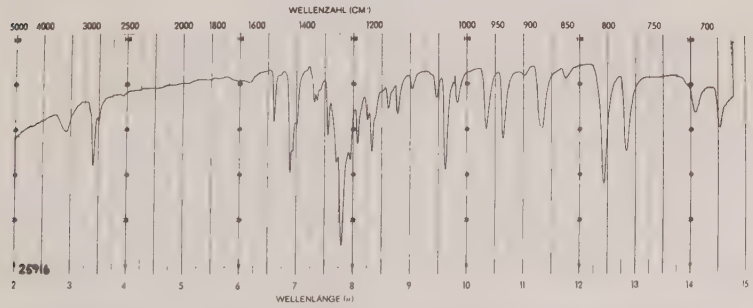
5,6-Dibrom-4,5,6,7,8,9-hexahydro-cycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 45:

Zu einer Lösung von 8,34g (24,46 mmol) 43 in 400ml Dioxan wird bei Raumtemperatur eine ges. wäßrige Lösung von 8,5g (76,6 mmol) SeO_2 langsam unter Rühren zugetropft. Nach 14h wird das Solvens abgezogen, der Rückstand in 100ml Ether aufgenommen und 3x mit 50ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ wird die eingedampfte Lösung an einer Säule (4x50 cm) mit Kieselgel und Benzol chromatographiert. Man erhält nahezu farblose Kristalle, die aus Hexan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 6,68g (75% d.Th.)

Fp.: 95-96°C

IR (KBr):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4,82 (m, 1H, HC-5); 4,50 (m, 1H, HC-6); 4,0-2,8 (m, 4H, H_2C-4,9); 2,5-1,7 (m, 4H, H_2C-7,8).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ= 160,5 (C-9a); 152,5 (C-3a); 55,9/55,6 (C-5,6); 30,7/28,6/27,6/25,4 (C-4,7,8,9).

MS: m/e= 346 (9%, M-N_2); 186 (71%, M-N_2, -Br_2); 185 (69%); 184 (44%); 183 (51%); 106 (97%, M-N_2, -Se, -Br_2); 105 (100%); 104 (98%); 103 (62%); 91 (86%); 79 (96%); 78 (73%); 77 (70%); 39 (56%).

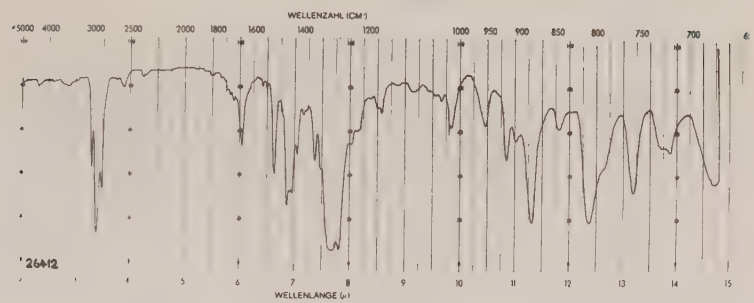
$C_8H_{10}Br_2N_2Se$ (373,0)	Ber.:	C 25,76	H 2,70	N 7,51	Br 42,85
	Gef.:	26,01	2,70	7,50	43,07

4,7,8,9-Tetrahydro-cycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 36:

40ml n-Propanol, 5ml Wasser und 28g NaJ werden in einem Rundkolben auf 95-105°C erhitzt, dazu gibt man 2,25g (6,03 mmol) 45 und rührt 5h bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen wird eine Lösung von 1g Natriumthiosulfat in 50ml Wasser zur Entfernung des entstandenen Jods zugegeben. Man ethert aus, trocknet mit $MgSO_4$ und trennt die Polymeren an einer kurzen Kieselgelsäule mit Benzol ab. Das so gewonnene Produkt enthält noch etwa 40% Ausgangsprodukt. Daher wird das obige Verfahren wiederholt. Nach der Chromatographie an einer Kieselgelsäule (3x80 cm) mit Benzol erhält man 745mg (58% d.Th.) einer blaßgelben Flüssigkeit 36, die sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

Ausbeute: 745mg (58% d.Th.)

IR (rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ= 5,9-5,4 (m, 2H, HC-5,6); 3,76 (d, 2H, H_2C-4); 3,35 (t, 2H, H_2C-9); 2,2-1,86 (m, 2H, H_2C-7); 1,8-1,46 (m, 2H, H_2C-8).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 159,2 (C-9a); 158,9 (C-3a); 130,4/126,9 (C-5,6); 26,7/25,9/25,4/24,0 (C-4,7,8,9).

MS: m/e= 186 (7%, M-N_2); 106 (15%, M-N_2, -Se); 105 (100%, M-N_2, -Se, -H); 91 (35%); 79 (55%); 78 (39%); 77 (43%).

$C_8H_{10}N_2Se$	Ber.:	C 45,08	H 4,73	N 13,14
(213,1)	Gef.:	45,18	4,66	12,95

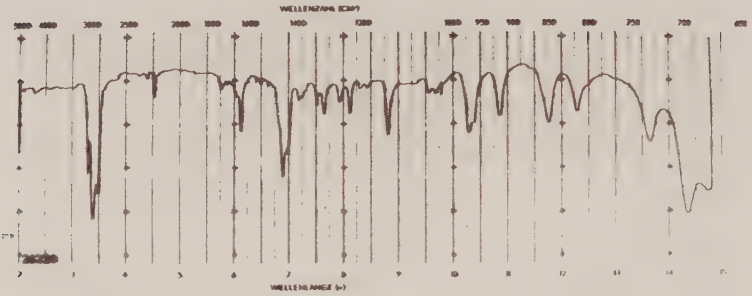
Cycloocten-4-in 12 durch Thermolyse von 36:

Die Thermolyse wurde nach der Vorschrift für die thermische Gewinnung von 11 vorgenommen (vgl. 9.4.2.1). Aus 1,093g (5,13 mmol) 36 erhält man eine farblose,

intensiv riechende Flüssigkeit, die bei 11-12°C erstarrt.

Ausbeute: 75mg (14% d.Th.)

IR (rein):



Raman ($CDCl_3$): $\nu_{C\equiv C}$ = 2212 cm^{-1}

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,9-5,37 (m, 2H, HC-1,2); 2,87-2,62 (m, 2H, H_2C-3); 2,42-2,0 (m, 4H, H_2C-7,8); 1,94-1,56 (m, 2H, H_2C-6).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 133,1/129,8 (C-1,2); 96,0/95,8 (C-4,5); 26,9/26,8 (C-7,8); 20,2/20,0 (C-3,6)

MS: m/e= 106 (22%, M); 105 (31%, M-H); 91 (100%); 78 (42%).

C_8H_{10}: Hochauflösung für $M^{+\cdot}$: Ber.: 106,078247
Gef.: 106,078021

<u>Cycloocten-4-in 12 durch Fragmentierung von 36 mit Butyllithium:</u>

335mg (1,57 mmol) <u>36</u> werden in 10ml abs. THF gelöst

und auf -80°C abgekühlt. Unter Rühren werden mit einer Spritze 0,96 ml (1,57 mmol) einer 15 proz. Butyllithium-Lösung in Hexan langsam zugetropft, daß die Temperatur -60°C nicht übersteigt. Nach Beendigung der N_2-Entwicklung gibt man 2ml Methanol und 2ml Wasser hinzu und läßt erwärmen. Nach Zugabe von Eisstücken extrahiert man dreimal mit 50ml Pentan und dampft bei 0°C ein. Nach der Chromatographie an einer Säule (2x50 cm) mit Kieselgel und Pentan erhält man 83mg (50% d.Th.) 12.

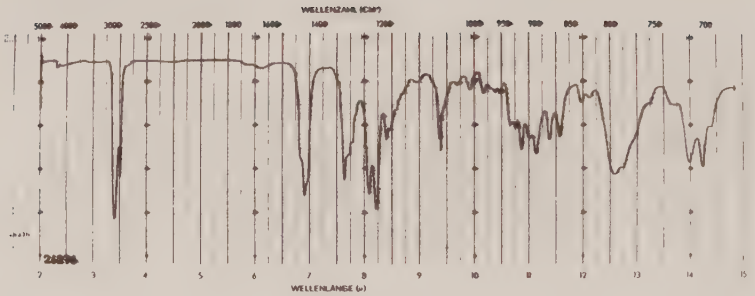
9.5.3 Umsetzung von 47 mit t-Butylhypochlorit:

1-Brom-3a-chlor-hexahydro-2,3,4,5,6,7-pentalen 49:

6,13g (23,58 mmol) 47 (Synthese s. 9.5.2) werden in 300ml abs. Chloroform gelöst und mit 2,82ml (23,65 mmol) frisch hergestelltem tert.-Butylhypochlorit [102] versetzt. Nach 5-10Min. setzt unter Erwärmen die N_2-Entwicklung ein. Nach Beendigung wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Petrolether 60/90 gewaschen. Der Petroletherextrakt wird eingedampft und an einer Säule (3x120 cm) mit Kieselgel und Benzol chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man ein leicht gelbes Öl 49 .

Ausbeute: 2,1g (40%d.Th.)
Sdp.: 60-70°C/$3 \cdot 10^{-2}$Torr

IR (rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4,52 (m, 1H, C-1); 2,92 (m, 1H, C-6a); 2,57-1,49 (m, 10H, H_2C-2,3,4,5,6)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): siehe Kap. 3.3

MS: m/e= 224 (1,3%, M mit Cl-Br-Muster); 189 (17%, M-Cl^{35}); 187 (19%, M-Cl^{37}); 145 (8%, M-Br^{79}); 143 (24%, M-Br^{81}); 108 (11%, M-Cl, -Br); 107 (100%, M-Cl, -Br, -H); 91 (17%); 79 (90%); 39 (14%).

$C_8H_{12}BrCl$	Ber.:	C 42,98	H 5,41
(223,4)	Gef.:	42,77	5,23

Der petroletherunlösliche Rückstand wurde sublimiert. Man erhält farblose Kristalle von Carbamidsäure-tert.-butylester 48.

Ausbeute: 1,02g (37% d.Th.)

Fp.: 103-105°C (nach dreimaliger Sublimation)
Lit.: 103-105°C [42]

Das IR-Spektrum von 48 entspricht dem von Carbamidsäure-tert.-butylester im Sadtler-Katalog (Grat. 16170)

9.6 Synthese von Cycloocten-5-in 13

9.6.1 Erfolglose Versuche, Cycloocten-5-in darzustellen:

Da bei den fehlgeschlagenen Versuchen zur Herstellung von 12 (s. 9.5.1) ebenfalls 13 erwartet wurde, kann darauf verwiesen werden.

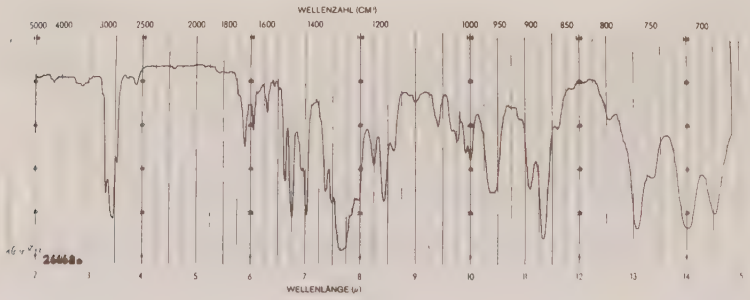
9.6.2 Erfolgreiche Synthese von Cycloocten-5-in 13

4,5,8,9-Tetrahydro-cycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 37:

Die Lösung von 3,48g (15,13 mmol) 6-Hydroxy-4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 14b [29] in 10ml abs. HMPT wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 20g Methyltriphenoxy-phosphoniumjodid [103] in 120ml abs. HMPT getropft. Nach 18h Rühren wird in 600ml Wasser geschüttet und viermal mit 100ml Petrolether 30/50 extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit je 200ml Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Eindampfen des Solvens werden 2,56g Rückstand erhalten, die laut ^{13}C-NMR-Spektrum außer 36 und 37 hauptsächlich 55 enthalten.
Zur Vervollständigung der Eliminierung löst man den Rückstand in 40ml DMSO, versetzt bei Raumtemperatur mit 1,3ml (10,52 mmol) DBN, schüttet nach 15h Rühren

in 150ml Wasser und extrahiert viermal mit je 40ml Petrolether 30/50. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ werden 1,6g eines gelben Öls erhalten, das sich laut ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren aus 50% 28, 20% 27 und 30% 37 zusammensetzt. Die Trennung erfolgt an einer Kieselgelsäule (2x80 cm) mit Benzol, wobei die gewünschte Verbindung 37 als dritte Fraktion erhalten wird. 37 ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

IR (rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,78-5,22 (m, 2H, HC-6,7); 3,78-3,19 (m, 4H, H_2C-4,9); 2,78-2,44 (m, 4H, H_2C-5,8).

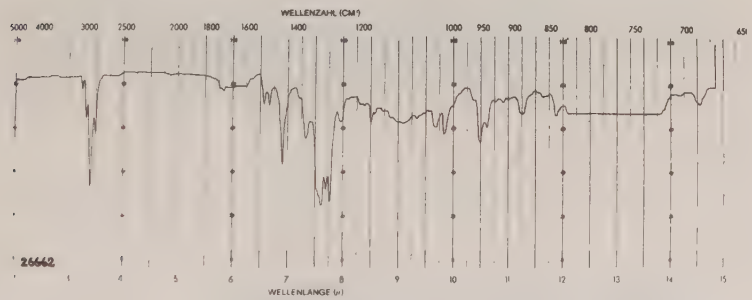
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 159,4 (C-9a); 158,8 (C-3a); 129,3/127,1 (C-6,7); 27,8/27,6/27,4/25,5 (C-4,5,8,9).

MS: m/e= 185 (20%, M-N_2, -H); 106 (20%); 105 (100%); 104 (18%); 103 (21%); 91 (40%); 79 (76%); 78 (25%); 77 (33%); 39 (27%).

$C_8H_{10}N_2Se$	Ber.:	C 45,08	H 4,73	N 13,14
(213,1)	Gef.:	45,17	4,61	12,92

Als zweite Fraktion wird 5,7,8,9-Tetrahydro-bicyclo-octa-(7.1.0)(1,2-d)-(1,2,3)-selenadiazol 56 erhalten:

IR (CCl_4):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=3,67 (m, 1H, H_AC-9); 3,15 (m, 1H, H_BC-9); 2,5-1,0 (m, 7H, H_2C-5,7,8/HC-4); 0,5 (m, 1H, HC-6).
(vgl. 3.5, simuliertes Spektrum)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 160,3/158,9 (C-3a,9a); 28,1/27,2/21,5 (C-7,8,9); 18,9 (C-4); 16,7 (C-5); 12,4 (C-6).

MS: m/e= 215(1,3%, M+1); 186 (40%, M-N_2); 185 (21%); 184 (21%); 183 (17%); 171 (41%); 158 (21%); 106 (17%, M-N_2, -Se); 105 (100%, M-N_2, -Se, -H); 104 (31%); 91 (50%); 79 (65%); 78 (50%); 77 (44%); 51 (20%); 39 (29%).

$C_8H_{10}N_2Se$	Ber.:	C 45,08	H 4,73	N 13,14
(213,1)	Gef.:	45,24	4,93	12,89

Cycloocten-5-in 13 durch Thermolyse von 37:

Thermolyse und Isolierung werden wie die Gewinnung von 11 aus 28 (s. 9.4.2.1) vorgenommen. Aus 82mg (0,38 mmol) 37 erhält man 5,0mg 13. Die Identifizierung wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einem authentischen Produkt [47] vorgenommen.

Ausbeute: 5,0mg (12% d.Th.)

9.7 Reaktionen der Cyclooctenine 11 - 13

9.7.1 Diels-Alder Abfangreaktionen

9.7.1.1 Abfangreaktion von Cycloocten-3-in mit Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon):

Die Lösung von 51mg (0,24 mmol) 27 oder 28 und 110mg Tetracyclon (0,3 mmol) in 5ml Xylol wird 1h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Xylols wird an einer Säule (2x60 cm) mit Al_2O_3/Akt.I und Benzol/Petrolether 60/90 3:7 chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man farblose Kristalle von 5,6,7,8-Tetrahydro-1,2,3,4-tetraphenylbenzocycloocten 57, die aus Ether/Dichlormethan bei -80°C umkristallisiert werden.

Ausbeute aus 27: 64mg (58% d.Th.)

Ausbeute aus 28: 50mg (45% d.Th.)

Fp.: 221-222°C

IR (KBr):

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,89 (d, ^{3}J= 11,6Hz, 1H, HC-10); 5,64 (d von t, ^{3}J= 11,6Hz, ^{3}J= 4,4 Hz, 1H, HC-9); 2,9-2,67 (m, 2H, H_2C-5); 2,39-2,1 (m, 2H, H_2C-8); 1,77-1,2 (m, 4H, H_2C-6,7); 7,1-6,78 (m, 20H, $C_{ar.}$-H).

MS: m/e= 463/462 (41/100%, M); 419 (11%); 405 (14%); 385 (21%); 71 (14%); 57 (19%).

$C_{36}H_{30}$	Ber.:	C 93,46	H 6,54
(462,6)	Gef.:	93,62	6,64

9.7.1.2 Abfangreaktion von Cycloocten-4-in mit Tetraphenylcyclopentadienon:

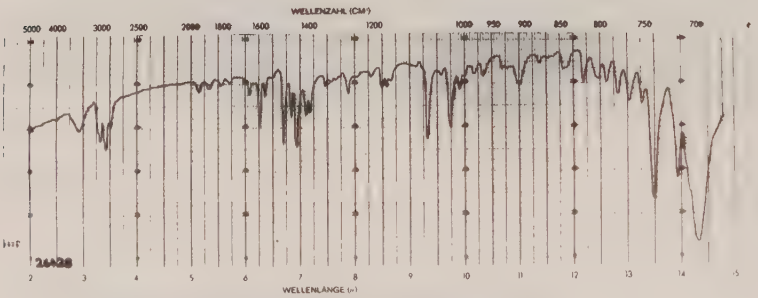
Man erhitzt die Lösung von 70mg (0,33 mmol) 36 und 151mg (0,39 mmol) Tetracyclon in 7ml Xylol 1h unter

Rückfluß. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie an 50g Al_2O_3/Akt.I mit Petrolether 60/90-Benzol 7:3 erhält man farblose Kristalle von 5,6,7,10-Tetrahydro-1,2,3,4-tetraphenylbenzocycloocten 17.

Ausbeute: 82mg (54% d.Th.)

Fp.: 207-208°C (Ether + wenig CH_2Cl_2 bei -80°C)

IR (KBr):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7,1-6,76 (m, 20H, H-$C_{arom.}$); 5,86-5,45 (m, 2H, HC-8,9); 3,33-3,30 (d, 2H, H_2C-10); 2,90 (t, 2H, H_2C-5); 2,3-1,84 (m, 2H, H_2C-7); 1,57-1,22 (m, 2H, H_2C-6).

MS: m/e= 463/462 (42/100%, M); 396 (34%); 395 (93%, M-C_5H_7).

$C_{36}H_{30}$	Ber.:	C 93,46	H 6,54
(462,6)	Gef.:	93,57	6,61

9.7.1.3 Abfangreaktion von Cycloocten-5-in mit Tetraphenylcyclopentadienon:

Das Tetracyclonabfangprodukt 18 wurde schon in Kap. 9.2.3 beschrieben. Die Identifizierung wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einem authentischen Produkt [47] vorgenommen.

9.7.2 Butyllithium-Addition an Cycloocten-3-in 11:

Fragmentierung von 4,5,6,7-Tetrahydro-cycloocta-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol(28) mit Butyllithium

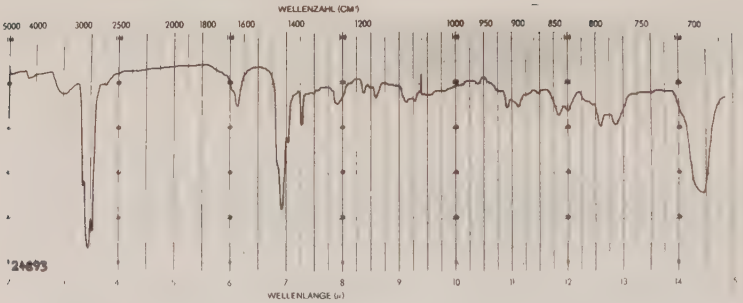
a.) Überschuß an Butyllithium:

Zur Lösung von 291 mg (1,37 mmol) 28 in 5ml abs. THF werden bei -70°C unter Rühren mit einer Spritze durch ein Septum langsam 1,25ml (2,75 mmol) einer 20 proz. BuLi-Lösung in Hexan so getropft, daß die Temperatur -60°C nicht übersteigt. Nach 10Min. gibt man 1,5ml Methanol zu und läßt erwärmen. Nach Zugabe von 20ml Wasser wird 3x mit 20ml Petrolether 30/50 extrahiert. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ wird an einer Säule (2x60 cm) mit Kieselgel und Petrolether 30/50 chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man 1-Butyl-1,3-cycloctadien 58. Bei den weiteren Fraktionen handelt es sich um verschiedene Selenverbindungen, die nicht näher untersucht wurden.

Ausbeute: 94mg (42% d.Th.)

Sdp.: 101°C/15 Torr

IR (rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,86-5,37 (m, 3H, HC-2,3,4); 2,47-1,80 (m, 6H); 1,78-1,06 (m, 8H); 1,06-0,68 (t, 3H, CH_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 142,5 (C-1); 130,4 (C-3); 126,3 (C-4); 121,3 (C-2); 38,0/30,9/30,3/29,0/23,8/23,3/22,6 (H_2C-Gruppen); 14,0 (CH_3).

MS: m/e= 164 (37%, M); 135 (17%); 121 (29%); 107 (49%, m-Bu); 93 (50%); 91 (35%); 80 (32%); 79 (100%); 77 (31%).

$C_{12}H_{20}$: Hochauflösung für M^+: Ber.: 164,156494
Gef.: 164,156544

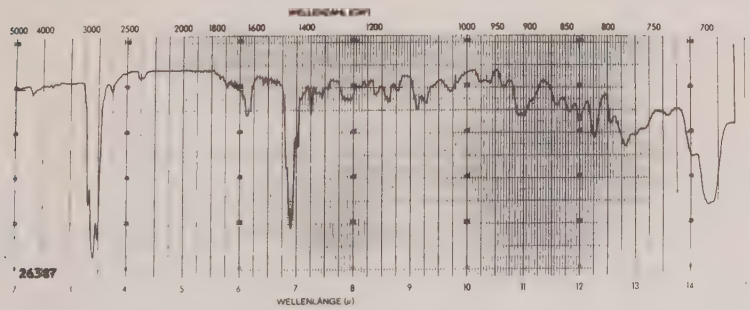
b.) Äquivalente Menge Butyllithium:

Bei -80°C gibt man langsam zu einer Lösung von 2,13g (10 mmol) 28 in 25ml abs. THF mittels einer Spritze 6,1ml (10 mmol) einer 15 proz. Butyllithium-Lösung in Hexan, so daß -60°C nicht überschritten werden. Nach beendeter Stickstoff-Entwicklung fügt man 10ml Methanol und danach 10ml Wasser hinzu. Nach Erwärmen gibt man weitere 50ml Wasser zu und extrahiert 3x mit 100ml Petrolether 30/50, trocknet mit $MgSO_4$ und dampft ein. Das gelbe Öl wird an einer Säule (3,5x200 cm) mit Kieselgel und Petrolether 30/50 chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man 420mg (26% d.Th.) 58. Als zweite Fraktion erhält man als zähes Öl 1-Butyl-2-(1,3-cyclooctadien-1-yl)-1,3-cyclooctadien 59.

Ausbeute: 340mg (25% d.Th.)

Sdp.: 108-110°C/0,1 Torr

IR (rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,85-5,40 (m, 5H, olefinische H);
4,7-1,8 (m, 10H, allylische CH_2);

1,8-1,06 (m, 12H, übrige CH_2); 0,9 (t, 3H, CH_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 142,2/136,9/136,6 (quartäre olefinische C); 130,8/130,6/129,7/126,2/123,8 (H-tragende olefinische C); 33,4/31,5/31,4/30,5/29,1/28,9/24,5/23,2/23,2/23,2/23,1 (CH_2); 14,1 (CH_3).

MS: m/e= 270 (4%, M); 213 (5%, M-Bu); 164 (49%, M-C_8H_{11}); 121 (37%); 107 (59%, M-$C_{12}H_{18}$); 93 (54%); 91 (51%); 80 (37%); 79 (100%); 71 (34%); 67 (33%); 57 (67%); 55 (33%); 43 (50%); 41 (36%).

$C_{20}H_{30}$	Ber.:	C 88,49	H 11,51
(270,5)	Gef.:	88,58	11,63

c.) Unterschuß von Butyllithium:

Diese Reaktion wurde schon bei der Synthese von Cycloocten-3-in 11 in Kap. 9.4.2.1 beschrieben.

Fragmentierung von 27 mit Butyllithium:

Wenn man die oben für 28 angegebenen Arbeitsbedingungen anwendet, erhält man die gleichen Produkte und analoge Ausbeuten.

Einführung von Deuterium:

Man zersetzt 28 wie im Verfahren b.) beschrieben, wobei man statt CH_3OH CD_3OD verwendet. Nach der Aufarbeitung liegen die praktisch vollständig deuterierten Verbindungen vor:

1-Butyl-(2-D)-1,3-cyclooctadien:

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 142,4 (C-1); ein C-2-Signal fehlt; 130,3 (C-3); 126,3 (C-4).

1-Butyl-2-(2-D -1,3-cyclooctadien-1-yl)-1,3-cyclooctadien:

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 136,6/137,0 (C-1,2);142,1 (C-1'); ein C-2'-Signal fehlt; 130,7 (C-3'); 130,6/129,8 (C-3,4); 126,2 (C-4').

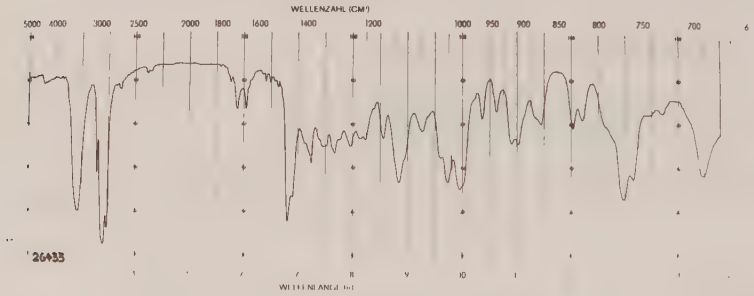
1-Butyl-3-cycloocten-1-ol 60:

Zu einer auf übliche Weise hergestellten Grignardverbindung aus 3,0g (21,9 mmol) 1-Brombutan und 534mg (22,0 mmol) Magnesiumspänen in 7ml Ether tropft man eine Lösung von 2,18g (17,58 mmol) 3-Cycloocten-1-on 33 in 2ml Ether und erhitzt 2h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit 2,5g Eis gibt man 50 proz. NH_4Cl-Lösung hinzu, bis sich der Niederschlag aufgelöst hat, extrahiert 3x mit 20ml Ether, wäscht mit 20ml Wasser und trocknet mit $MgSO_4$. Die Destillation bei 93°C/1,7 Torr

liefert 60, eine zähe farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1,43g (45% d.Th.)

IR (rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,95-5,42 (m, 2H, HC-3,4); 2,5-1,83 (m, 4H allylische H); 1,78-1,09 (m, 13H, übrige CH_2-Gruppen und OH-Gruppe, deren Signal bei D_2O-Zugabe austauscht); 0,9 (t, 3H, CH_3).

MS: m/e= 182 (22%, M); 164 (5%, M-H_2O); 153 (23%, M-C_2H_5); 125 (89%, M-C_4H_9); 113 (89%); 97 (100%); 85 (83%); 82 (56%); 80 (65%); 79 (58%); 67 (63%); 58 (77%); 57 (74%); 55 (91%); 41 (76%).

$C_{12}H_{22}O$	Ber.:	C 79,06	H 12,16
(182,3)	Gef.:	78,87	12,32

1-Butyl-1,3-cyclooctadien 58 durch Dehydratisierung von 60:

In einer Rückflußapparatur mit Wasserabscheider wird

die Lösung von 1,3g (7,14 mmol) 60 und 50mg p-Toluolsulfonsäure als Katalysator in 40ml Benzol 1h 50Min. gekocht. Danach wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in 50ml Ether aufgenommen, die Lösung zweimal mit 25ml Wasser gewaschen und anschließend mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Destillation bei 101°C/15Torr erhält man 666mg (57%d.Th.) einer farblosen Flüssigkeit, die nach GC (APZ, 150°C) aus 58 (80%) und einer Verbindung der Summenformel $C_{12}H_{20}$ 61 (20%) besteht. Die GC-Identifizierung wurde noch durch ein ^{13}C-NMR-Spektrum abgesichert. Auf eine weitere Trennung und Charakterisierung von 61 wurde verzichtet.

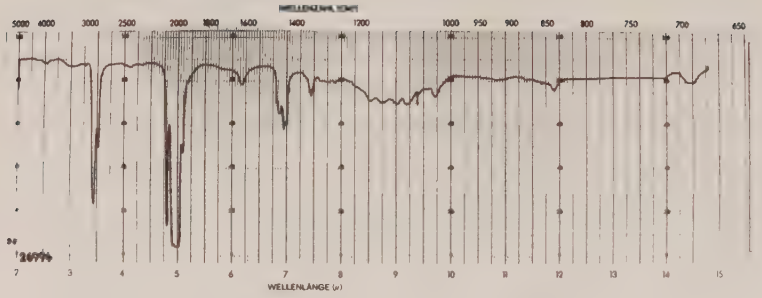
9.7.3 Cobalthexacarbonylkomplexe von Cycloalkinen

Cyclododecin-Cobalthexacarbonylkomplex 64:

Zu einer Lösung von 600mg (3,66 mmol) Cyclododecin 72 in 50ml Ether wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 1,5g (4,4 mmol) $Co_2(CO)_8$ in 50ml Ether getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung (1,5h) wird das Solvens abgezogen und an einer Säule (75x 2,2 cm) mit Kieselgel und Petrolether 30/50 getrennt. Als erste Fraktion erhält man ein rotbraunes Öl.

Ausbeute: 1,48g (90% d.Th.)

IR (CCl_4):



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): s. Kap. 4.3.2

MS: m/e= 450 (1,4%, M); 422 (5%, M-CO); 394 (11%, M-2CO); 366 (16%, M-3CO); 338 (18%, M-4CO); 310 (7%, M-5CO); 308 (13%); 282 (3%? M-6CO); 164 (6%, M-$Co_2(CO)_6$); 121 (24%); 93 (25%); 81 (38%); 79 (44%); 71 (47%); 70 (53%); 67 (53%); 57 (89%); 56 (74%); 55 (60%); 43 (100%); 41 (94%).

$C_{16}H_{20}Co_2O_6$	Ber.:	C 48,02	H 4,48
(426,2)	Gef.:	48,11	4,45

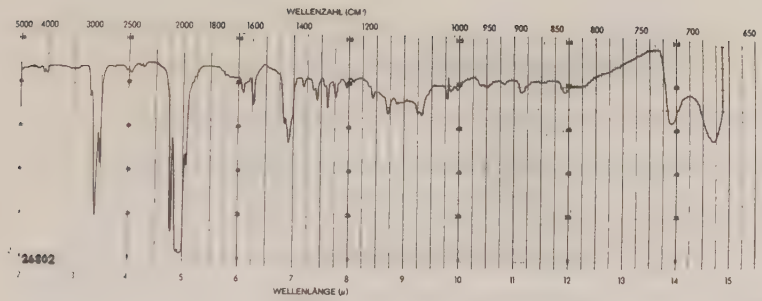
Cyclododecen-3-in-Cobalthexacarbonylkomplex 65:

Verfährt man wie im obigen Fall, so erhält man aus 147mg (0,91 mmol) Cyclododecen-3-in 74 (Synthese s. 9.8) und 400mg (1,17 mmol) $Co_2(CO)_8$ braunrote Kristalle von 65.

Ausbeute: 389mg (96% d.Th.)

Fp.: 26-28°C

IR (CCl_4):



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): s. Kap. 4.3.2

MS: m/e= 448 (5%, M); 420 (17%, M-CO); 392 (46%, M-2CO); 364 (39%, M-3CO); 336 (33%, M-4CO); 334 (10%); 308 (43%, M-5CO); 280 (42%, M-6CO); 278 (50%); 276 (52%); 162 (37%, M-$Co_2(CO)_6$); 91 (89%); 79 (100%); 67 (37%); 41 (30%).

$C_{18}H_{18}Co_2O_6$ (448,2) Ber.: C 48,24 H 4,05
Gef.: 47,97 4,25

Cyclooctin-Cobalthexacarbonylkomplex 62:

Verfährt man wie bei Cyclododecin, so erhält man aus 170mg (1,57 mmol) Cyclooctin 69 und 700mg (2,05 mmol) $Co_2(CO)_8$ dunkelrote Kristalle von 62.

Ausbeute: 442mg (71% d.Th.)

Fp.: 36-38°C

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): s. Kap. 4.3.2

MS: m/e= 394 (10%, M); 366 (67%, M-CO); 338 (40%, M-2CO); 310 (93%, M-3CO); 282 (100%, M-4CO); 254 (98%, M-5CO); 226 (53%, M-6CO); 224 (47%); 137 (30%); 118 (44%); 59 (17%).

Die Identifizierung wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einem authentischen Produkt [59] vorgenommen.

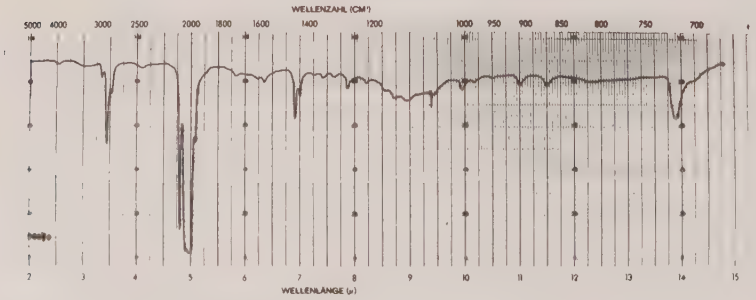
Cycloocten-3-in-Cobalthexacarbonylkomplex 63:

Eine Lösung von 59mg (0,557 mmol) Cycloocten-3-in 11 in 20ml Petrolether 30/50 wird tropfenweise mit einer Lösung von 250mg (0,73 mmol) $Co_2(CO)_8$ in 20ml Petrolether 30/50 bei Raumtemperatur versetzt. Nach der Aufarbeitung, wie beim Cyclododecinkomplex, und der Destillation bei $30^{\circ}C/10^{-2}$Torr, erhält man äußerst luftempfindliche, rotbraune Kristalle.

Ausbeute: 170mg (78% d.Th.)

Fp.: 24-26°C

IR (CCl_4):



^{13}C-NMR ($CDCl_3$): s. Kap. 4.3.2

MS: m/e= 392 (25%, M); 364 (61%, M-CO); 336 (68%, M-2CO); 308 (4%, M-3CO); 280 (85%, M-4CO); 252 (66%, M-5CO); 250 (60%); 248 (59%); 224 (88%, M-6CO); 222 (100%); 220 (55%); 161 (33%); 118 (39%, Co_2); 59 (20%, Co).

$C_{14}H_{12}Co_2O_6$	Ber.:	C 42,89	H 2,57
(394,1)	Gef.:	42,57	2,38

Oxidativer Abbau von 65 mit $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$:

Zu einer Lösung von 60mg (0,14 mmol) Cyclododecen-3-in-cobalthexacarbonylkomplex 65 in 10ml Aceton wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 300mg (0,547 mmol) $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ in 20ml Aceton und wenigen Tropfen Wasser getropft. Dabei kommt es innerhalb kurzer Zeit zu Gasentwicklung und Entfärbung. Nach dem Verdünnen mit 100ml Wasser wird 2x mit 20ml Petrolether 30/50 extrahiert und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält 10,7mg Cyclododecen-3-in 74, das eindeutig durch Vergleich des ^{1}H-NMR-Spektrums mit dem einer Orginalprobe identifiziert werden konnte.

Ausbeute: 49% d.Th.

Oxidativer Abbau von 63 mit $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$:

Eine Lösung von 143mg (0,363 mmol) Cycloocten-3-in-

in 8ml Aceton (reinst, N_2-gesättigt) wird auf -40°C gekühlt und unter Rühren portionsweise mit 600mg (1,095 mmol) $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ versetzt. Nach 1h läßt man langsam auftauen, wobei Gasentwicklung eintritt. Danach wird mit 50ml Wasser verdünnt und 3x mit 10ml Dichlormethan extrahiert. In der org. Phase läßt sich kein Cycloocten-3-in 11 nachweisen. (Nach DC ist der Ausgangskomplex völlig verschwunden). Es entsteht aber ein weißes Pulver, das weder in der wäßrigen, noch in der Dichlormethanphase löslich ist. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Polymer.

9.8 Darstellung von cis-Cyclododecen-3-in 74

cis-2-Cyclododecen-1-on-semicarbazon 88:

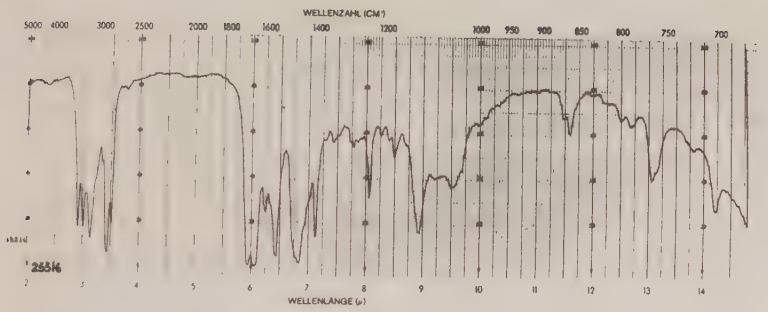
22g (0,12 mol) cis-2-Cyclododecen-1-on 87 [104,105] werden zu einer heißen filtrierten Lösung aus 13,6g (0,12 mol) Semicarbazidhydrochlorid und 15g (0,18 mol) Natriumacetat in 250ml Ethanol gegeben und 1h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Wasser bis zur Trübung fallen im Kühlschrank farblose Kristalle aus.

Ausbeute: 17,4g (60% d.Th.)

Fp.: 215-216°C (Methanol)

$C_{13}H_{23}N_3O$	Ber.:	C 65,78	H 9,77	N 17,71
(237,4)	Gef.:	65,99	9,64	17,48

IR (KBr):



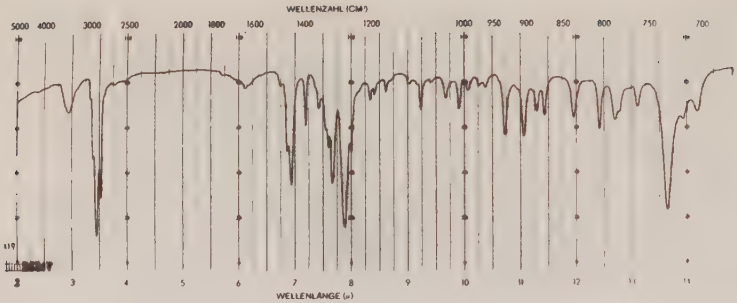
4,5,6,7,8,9,10,11-Octahydro-cyclododeca-(1,2-d)(1,2,3)-selenadiazol 89:

Zu einer Suspension von 3g (12,66 mmol) 88 in 50ml Dioxan wird langsam eine gesättigte wäßrige Lösung von 3g (27 mmol) Selendioxid zugetropft. Nach 24h Rühren bei Raumtemperatur wird das ausgefallene Selen abfiltriert, das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur abgezogen, der Rückstand in 60ml Ether aufgenommen, 3x mit 50ml Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Man chromatographiert an einer Säule (2x80 cm) mit Kieselgel/Benzol. Nach einer geringen Vorfraktion erhält man 89, das durch Tieftemperatur-Kristallisation farblose Kristalle bildet.

Ausbeute: 743mg (22% d.Th.)

Fp.: 42-43°C (-80°C, Ether)

IR (KBr):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,55 (d, ^{3}J= 11,0Hz, 1H, HC-13); 6,08 (d von t, ^{3}J= 11,0Hz, ^{3}J= 7,2Hz, 1H, HC-12); 3,06 (t, 2H, H_2C-4); 2,35 (m, 2H, H_2C-11); 2,0-0,8 (m, 12H, H_2C-5,6,7,8,9,10).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 162,7 (C-13a); 156,2 (C-3a); 139,7 (C-13); 119,0 (C-12); 30,9 (C-4); 27,1/26,7/26,3/25,4/25,4/25,3/25,3 (C-5,6,7,8,9,10,11).

MS: m/e= 271 (< 1%, M+1); 242 (5%, M-N_2); 162 (15%, M-N_2, -Se); 161 (35%, M-N_2, -Se, -H); 105 (41%); 93 (39%); 91 (100%); 79 (82%); 67 (46%); 41 (37%).

$C_{12}H_{18}N_2Se$	Ber.:	C 53,53	H 6,74	N 10,40
(269,3)	Gef.:	53,69	6,94	10,29

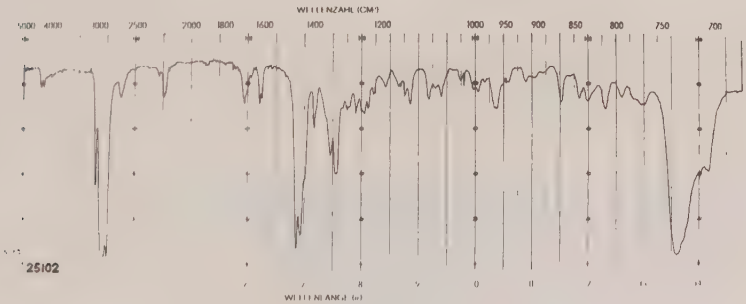
cis-Cyclododecen-3-in 74:

Eine Zincke-Destillationsapparatur, die mit 1,22g (4,5 mmol) 89 und 8g Glaspulver beschickt ist, wird bei einem Druck von 20Torr in ein 170°C heißes Ölbad gestellt. In die Vorlage destilliert farbloses cis-Cyclododecen-3-in 74 ab.

Ausbeute: 381mg (52% d.Th.)

Sdp.: 246°C

IR (rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,95 (d von t, ^3J= 10,5Hz, ^3J= 7,8Hz, 1H, HC-4); 5,46 (d von t, ^3J= 10,5Hz, ^4J= 1,8Hz, 1H, HC-3); 2,35 (m, 4H, H_2C-5,12); 2,0-1,0 (m, 12H, H_2C-6,7,8,9,10,11).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 142,4 (C-4); 111,1 (C-3); 95,4 (C-1); 78,6 (C-2); 27,2/26,8/26,6/26,4/25,3/25,1/23,9 (C-5,6,7,8,9,10,11); 19,5 (C-12).

MS: m/e= 162 (30%, M); 105 (39%); 93 (44%); 91 (100%);

80 (51%); 79 (95%); 78 (40%); 77 (48%); 67 (36%); 41 (46%); 39 (42%).

$C_{12}H_{18}$	Ber.:	C 88,82	H 11,18	
(162,3)	Gef.:	88,61	11,06	

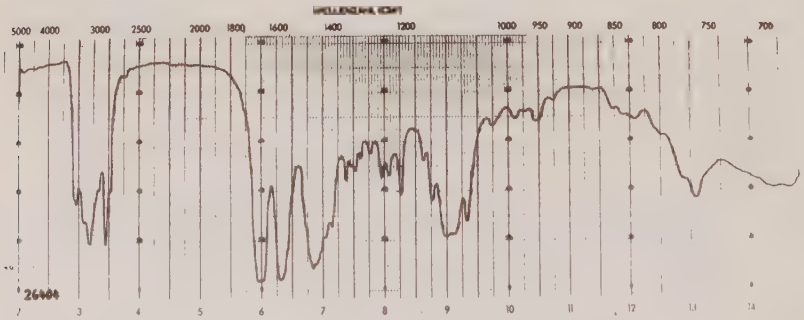
cis-3-Cyclododecen-1-on-semicarbazon 91:

Verfährt man wie bei der Synthese von 88, erhält man aus 384mg (2,13 mmol) cis-3-Cyclododecen-1-on 90 [91] farblose Kristalle von 91.

Ausbeute: 450mg (89% d.Th.)

Fp.: 183-185°C (Zers.) (Methanol)

IR (KBr):



$C_{13}H_{23}N_3O$	Ber.:	C 65,78	H 9,77	N 17,71
(237,4)	Gef.:	65,52	9,78	17,55

Umsetzung von 91 mit seleniger Säure:

Verfährt man wie bei der Synthese von 89, so isoliert man hauptsächlich das Ausgangsketon 90, neben einer Spur des erwarteten 1,2,3-Selenadiazols 92.

10. LITERATUR

1) A.T. Blomquist und L.-H. Liu, J.Am.Chem.Soc. 75, 2153 (1953)

2) G. Wittig und J. Meske-Schüller, Liebigs Ann.Chem. 711, 65 (1968)

3) W.R. Moore und H.R. Ward, J.Am.Chem.Soc. 85, 86 (1963) J.K. Crandall und R.J. Watkins, Tetrahedron Lett. 1251 (1970)

4) W. Ziegenbein und W.M. Schneider, Chem.Ber. 98, 824 (1965)

5) V. Prelog und M. Speck, Helv.Chim.Acta 38, 1786 (1955)

6) I. Lalezari und A. Shafiee, J.Heterocyclic Chem. 9, 1411 (1972)

7) D.J. Cram und N.L. Allinger, J.Am.Chem.Soc. 78, 2518 (1956)

8) V. Prelog und V. Boarland, Helv.Chim.Acta 38, 1776 (1955)

9) A.T. Blomquist et.al., J.Am.Chem.Soc. 73, 5510 (1951)

10) A.T. Blomquist, R.E. Burge und A. Sucsy, J.Am.Chem.Soc. 74, 3636 (1952)

11) V. Prelog, K. Schenker und H.H. Günthard, Helv.Chim. Acta 35, 1598 (1952)

12) J. Sicher, M. Svoboda und J. Závada, Collection Czechoslov. Chem.Commun. 30, 421 (1965)

13) A.T. Blomquist, L.-H. Liu und J.C. Bohrer, J.Am.Chem.Soc. 74, 3643 (1952)

14) V. Prelog, K. Schenker und W. Küng, Helv.Chim.Acta 36, 471 (1953)

15) G. Wittig und A. Krebs, Chem.Ber. 94, 3260 (1961)

16) H. Meier, Synthesis, 235 (1972)

17) G. Wittig und H-L. Dorsch, Liebigs Ann.Chem. 711, 46 (1968)

18) L. Brandsma und H.D. Verkruijsse, Synthesis, 290 (1978)

19) H. Meier und I. Menzel, J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1059 (1971)

20) H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn und H. Meier, Synthesis 537 (1978)

21) H. Meier und E. Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972)

22) A. Krebs, Angew.Chem. 77, 966 (1965)

23) A.S. Lankey und M.A. Ogliaruso, J.Org.Chem. 36, 3339 (1971)

24) A. Krebs, Tetrahedron Lett., 4511 (1968)

25) A. Krebs und H. Kimling, Angew.Chem. 83, 540 (1971)

26) A. Krebs und H. Kimling, Tetrahedron Lett., 761 (1970)

27) A. Krebs und H. Kimling, Liebigs Ann.Chem., 2074 (1974)

28) R.B. Turner, A.D. Jarrett, P. Goebel und B.J. Maalon J.Am.Chem.Soc. 95, 790 (1973)

29) H. Meier und H. Petersen, Synthesis, 596 (1978)
H. Petersen, Diplomarbeit 1977, Universität Tübingen

30) E. Kloster-Jensen und J. Wirz, Helv.Chim.Acta 58, 162 (1975)

31) A.S. Lankey und M.A. Ogliaruso, J.Org.Chem. 36 3339 (1971)

32) analog C. Agami und J. Levisalles, J.Organomet.Chem. 64, 281 (1974)

33) W. McFarlane, Mol.Phys. 12, 243 (1967)

34) H. Dreeskamp und G. Pfisterer, Mol.Phys. 14, 295 (1968)

35) H. Kolshorn, Tübingen, unveröffentlicht

36) A.C. Cope und P.E. Peterson, J.Am.Chem.Soc. 81, 1643 (1959)

37) E.W. Garbisch, J.Org.Chem. 30, 2109 (1965)

38) N. Heap und G.H. Whitham, J.Chem.Soc.(B), 164 (1966)

39) A.C. Cope, G.A. Berchtold, P.E. Peterson und S.H. Sharman, J.Am.Chem.Soc. 82, 6366 (1960)

40) H. Meier, S. Schniepp und W. Combrink, Chem.Ztg. 99 461 (1975)

41) De Witt Neightbors, A.L. Foster, S.M. Clark, J.E. Miller und J.R. Bailey, J.Am.Chem.Soc. 44, 1557 (1922)

42) R. Ohme und H. Preuschhof, J.prakt.Chem. 313, 642 (1971)

43) J.K. Whitesell und R.S. Mathews, J.Org.Chem. 42, 3878 (1977)

44) E. Pretsch, T. Clerk, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, C 70, Springer Verlag Berlin, Heidelberg New York, 1976

45) S. Chang, D. McNally, S. Shary-Tehrany, S.M.J. Hickey und R.H. Boyd, J.Am.Chem.Soc. 92, 3109 (1970)

46) Vgl. R.O. Hutchins, M.G. Hutchins und C.A. Milewski, J.Org.Chem. 37, 4190 (1972)

47) W. Leupin und J. Wirz, Helv.Chim.Acta 61, 1663 (1978)

48) Vgl. H. Neunhoeffer und W.K. Franke in Houben-Weyl V, 1d, 687 (1972) und dort zit. Lit.
U. Schöllkopf in Houben-Weyl XIII/1, 167 (19)
B. Mauzé, J.Organomet.Chem. 131, 321 (1977)

49) H.W. Sternberg, H. Greenfield, R.A. Friedel, J. Wotiz, R. Markby und I. Wender, J.Am.Chem.Soc. 76, 1457 (1954)
H. Greenfield, H.W. Sternberg, R.A. Friedel, J. Wotiz, R. Markby und I. Wender, J.Am.Chem.Soc. 78, 120 (1956)

50) W.G. Sly, J.Am.Chem.Soc. 81, 18 (1959)

51) F.A. Cotton, J.D. Jamerson und B.R. Stults, J.Am.Chem.Soc. 98, 1774 (1976)

52) Y. Iwashita, F. Tamura und A. Nakamura, Inorg.Chem. 8, 1179 (1969)

53) Y. Iwashita, A. Ishikawa und M. Kainosho, Spectrochim. Acta 27A, 271 (1971)

54) Y. Iwashita, Inorg.Chem. 9, 1178 (1970)

55) F.R. Hartley, Angew.Chem. 84, 657 (1972)

56) G. Bor, Chem.Ber. 96, 2644 (1963)

57) L.J. Todd und J.R. Wilkinson, J. Organomet.Chem. 77, 1 (1974)

58) B.E. Mann, Adv.Organomet.Chem. 12, 135 (1974)

59) M.A. Bennett und P.B. Donaldson, Inorg.Chem. 17, 1995 (1978)

60) G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, 358, (1945)

61) S. Aime, L. Milone, R. Rossetti und P.L. Stanghellini Inorg.Chem. 22, 135 (1977)

62) O. Gambino, G.A. Vaglio, R.P. Ferrari, M. Valle und G. Cetini, Org.Mass.Spectr. 6, 723 (1972)

63) K.M. Nicholas und R. Pettit, Tetrahedron Lett., 3475 (1971); D. Seyfarth, M. Ozolins Nestle und A.T. Wehman, J.Am.Chem.Soc. 97, 7417 (1975)

64) N. Sheppard und D.M. Simpson, Quart.Rev. 6, 1 (1952)

65) W. Zeil, H. Pförtner, B. Haas und H. Buchert, Ber. Bunsenges.Phys.Chem. 67, 476 (1963)

66) J.L.H. Allan, G.D. Meakins und M.C. Whiting, J.Chem.Soc., 1874 (1955)

67) H. Meier, H. Gugel und H. Kolshorn, Z. Naturforsch. 31b, 1270 (1976)

68) A. Agarwal und M.J. McGlinchey, Can.J.Chem. 56, 959 (1978)

69) H.S. Gutowsky und C.H. Holm, J.Chem.Physics 25, 1228 (1956)

70) E.W. Garbisch, J.Am.Chem.Soc. 86, 5561 (1964)

71) A. Krebs, J. Odenthal und H. Kimling, Tetrahedron Lett. 4663 (1975)

72) Vgl. H. Friebolin, S. Kabuss, W. Maier und A. Lüttringhaus, Org.Magn.Res. 1, 67 (1969)

73) H. Fritz, E. Logemann, G. Schill und T. Winkler, Chem.Ber. 109, 1258 (1976)

74) a.) C. Charrier, D.E. Dorman und J.D. Roberts, J.Org.Chem. 38, 2644 (1973)

b.) D.E. Dorman, M. Jautelat und J.D. Roberts, J.Org.Chem. 38, 1026 (1973)

75) J. Kowalewski, M. Granberg, F. Karlsson und R. Vestin, J.Magn.Res. 21, 331 (1976)

76) M.T.W. Hearn, J.Magn.Res. 22, 521 (1976)

77) R. Zeisberg und F. Bohlmann, Chem.Ber. 107, 3800 (1974)

78) J.W. de Haan, L.J.M. van de Ven, A.R.N. Wilson und A.E. van der Hout-Lodder, Org.Magn.Res. 8, 477 (1976)

79) J.W. de Haan und L.J.M. van de Ven, Org.Magn.Res. 5, 147 (1973)

80) M.J.S. Dewar und E. Haselbach, J.Am.Chem.Soc. 92, 590 (1970)

81) J. Haase und A. Krebs, Z. Naturforsch. 26a, 1190 (1971)

82) N.L. Allinger und A.Y. Meyer, Tetrahedron 31, 1807 (1975)

83) J. Saltiel und L-S.N. Lim, J.Am.Chem.Soc. 91, 5404 (1969)

84) O.L. Chapman et.al., J.Am.Chem.Soc. 97, 6586 (1975)

85) M.J.S. Dewar, Pure Appl.Chem. 44, 767 (1975)

86) J.W. Laing und R.S. Berry, J.Am.Chem.Soc. 98, 660 (1976)

87) J. Haase und A. Krebs, Z. Naturforsch. 27a, 624 (1972)

88) H.N.C. Wong und F. Sondheimer, Angew. Chem. 88, 126 (1976)

89) H.N.C. Wong, P.J. Garrett und F. Sondheimer, J.Am.Chem.Soc. 96, 5604 (1974)

90) R. Destro, T. Pilati und M. Simonetta, J.Am.Chem.Soc. 97, 658 (1975)

91) Vgl. H. Nozaki, T. Mori und R. Noyori, Tetrahedron 22, 1207 (1966)

92) Dissertation J. Odenthal, Universität Heidelberg 1975

93) C.B. Reese und A. Shaw, J.Chem.Soc.PerkinI, 890 (1976)

94) P. Carlier, J.E. Dubois, P. Masclett und G. Mouvier, J. Electron.Spectroscop.Relat.Phenom. 7, 55 (1975)

95) H. Schmidt, A. Schweig und A. Krebs, Tetrahedron. Lett. 1471 (1974)

96) G.O. Odenigbo, Dissertation Tübingen 1976.

97) T.-L. HO, B.G. Gupta und G.A. Olah, Synthesis, 676 (1977)

98) A.C. Cope und H.E. Johnson, J.Am.Chem.Soc. 79, 3889 (1957)

99) J. Allinger und N.L. Allinger, J.Am.Chem.Soc. 81, 5736 (1959)

100) Bei Verwendung von Kupferpulver kann die auf Glaspulver [101] beobachtete Bildung von 1,4-Diseleninen unterdrückt werden.

101) H. Petersen, H. Kolshorn und H. Meier, Angew.Chem. 90, 483 (1978)

102) Organic Synthesis Coll.Vol.4, S.125, John Wiley & Sons

103) J. Verheyden und J. Moffat, J.Org.Chem. 35, 2319 (1970)

104) M. Regitz und J. Rüter, Chem.Ber. 102, 3877 (1969)

105) Laut Lit.[104] erhält man mit präparativer GC 20% cis- und 45% trans 2-Cyclododecen-1-on. Die Aufarbeitung durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Benzol) liefert dagegen in 85 proz. Ausbeute die reine cis-Verbindung, da unter diesen Bedingungen die thermische Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren trans-Produkt vermieden wird.

11. FORMELSCHEMA DER NEUSYNTHETISIERTEN VERBINDUNGEN

11

12

13

14a

14b

14c

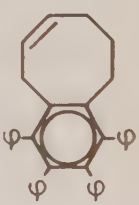
14d

15a

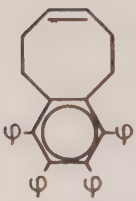
15b

15c

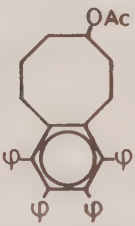
15d



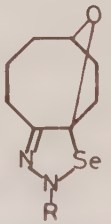
17



18

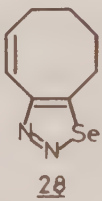


19



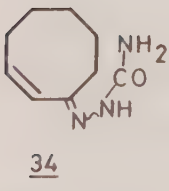
R=COCH$_3$ 20a
R=COC$_6$H$_5$ 20b
R=SO$_2$C$_6$H$_4$CH$_3$ 20c

24

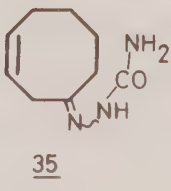


28

27



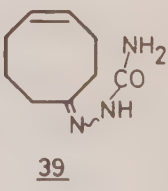
34



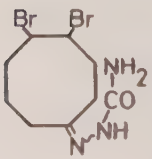
35

36

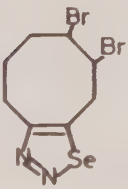
37



39

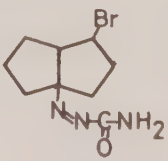


43

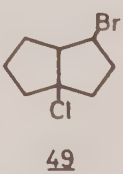


45

46

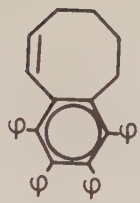


47

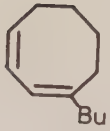


49

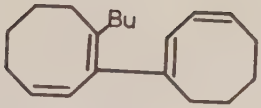
56



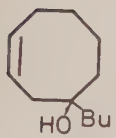
57



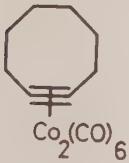
58



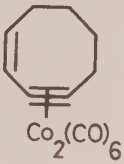
59



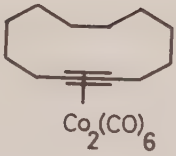
60



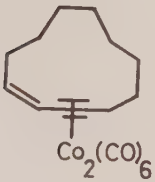
62



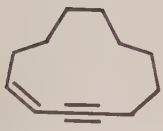
63



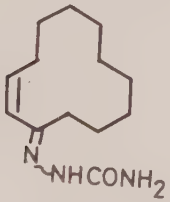
64



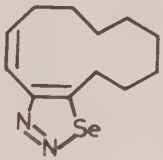
65



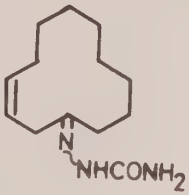
74



88



89



91

Lebenslauf

Ich wurde am 13. Dezember 1952 als zweites Kind des Ingenieurs Hermann Petersen und seiner Frau Rosa, geb. Herrmann, in Prisser Kreis Dannenberg (Niedersachsen) geboren. Von Ostern 1959 bis Ostern 1963 besuchte ich die Volksschule in Horb und trat danach in das dortige Gymnasium ein, auf dem ich im Juni 1971 das Reifezeugnis erwarb. Im Oktober 1971 immatrikulierte ich mich an der Universität Tübingen für das Fach Chemie. Im Mai 1974 bestand ich die Vordiplomprüfung und im Juli 1976 die mündliche Diplomprüfung. Anschließend fertigte ich unter Anleitung von Prof.Dr. Herbert Meier am Organischen Institut der Universität Tübingen die Diplomarbeit an. Von Mai 1977 bis April 1980 befasste ich mich mit der vorliegenden Dissertation "Synthese und Eigenschaften der Cyclooctenine". Die Stiftung Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie gewährte mir ein Promotionsstipendium.

Seit 1977 bin ich mit Miyo Petersen, geb. Yamamoto, verheiratet.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, W. Braun, M. Brendle, F. Fuchs, F. Gönnenwein,
G. Häfelinger, M. Hanack, W. Hewers, V. Hoffmann, G. Jung,
H. Karfunkel, S. Kemmler-Sack, W. Kiedaisch, W. Kraus,
P. Krauß, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I.P. Lorenz,
H. Mauser, H. Meier, E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug,
H. Pauschmann, G. Pausewang, E. Pracht, W. Rüdorff,
W. Rundel, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr,
W. Voelter, W. Zeil, K-P. Zeller